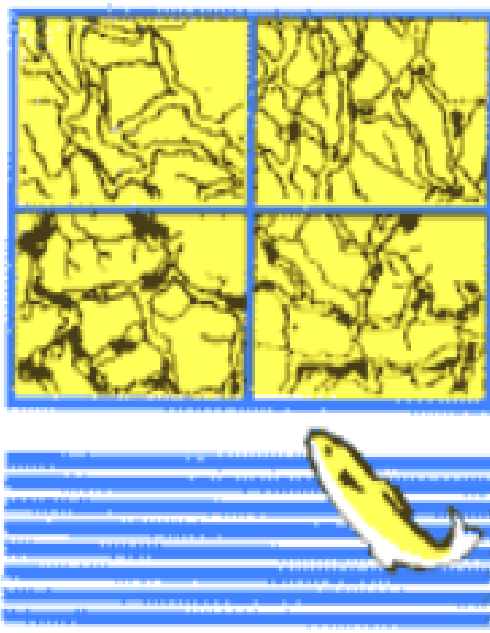


Богданов В.Д., Сафронова Т.М.

Структурообразователи и рыбные композиции



Богданов В.Д., Сафронова Т.М. Структурообразователи и рыбные композиции. - М.: ВНИРО, 1993. - 17? с.

В монографии представлены литературные данные и результаты собственных исследований авторов в области изучения свойств и использования структурообразователей для производства рыбных продуктов нового поколения. Приводятся характеристики структурообразователей и способы их получения, предъявляемые к ним требования, влияющие на консистенцию пищевых продуктов. Рассматриваются методы сенсорной и инструментальной оценки консистенции структурированных продуктов. Описаны основные принципы подбора структурообразователей и их комбинаций в зависимости от технологических задач, рассмотрен механизм образования структуры. Приведены результаты собственных исследований авторов в области технологии формованных, гранулированных и эмульсионных рыбных пищевых и кормовых продуктов.

Предназначена для специалистов в области производства пищевых продуктов и студентов специальности "Технология рыбных продуктов".

Рецензент - доктор медицинских наук, профессор А.В.Петров.

ISBN 5-85382-104-0

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО), 1993 г.

Для некоммерческого использования. pdf-ebook copyleft 2013 <http://rutracker.org>

Оглавление

Оглавление.....	3
Введение	5
Глава 1. СТРУКТУРА И КОНСИСТЕНЦИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ	6
1.1. Возможности формирования структуры	7
1.2. Методы оценки консистенции	22
Глава 2. СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИСАХАРИДЫ	41
2.1. Полисахариды растительного происхождения	41
Агар-агар и агароид	41
Каррагенаны.	46
Пектины.	51
Альгинаты.	56
Целлюлоза.	68
Гидроколлоиды семян.	70
Камеди.....	71
2.2. Полисахариды животного происхождения	73
Хитозан.	73
2.3. Полисахариды микробиологического происхождения	91
Ксантан.....	91
Рамзан.....	92
Велан.	92
Геллан.....	92
Керкогель R.....	93
Леван.	94
Декстран.....	94
Курдлан.	94
Глава 3. СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ БЕЛКИ.....	95
3.1. Белки животного происхождения.....	95
Рыбные белковые концентраты (РБК) и рыбные белковые изоляты	

(РБИ).....	95
Коллаген и желатин.....	98
Казеин.	104
3.2. Белки растительного происхождения.....	106
Белки сои.....	106
Глава 4. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛИ	108
4.1. Нативные продукты.....	108
Мышечная ткань рыбы.....	108
Морская капуста.	110
4.2. Модифицированные природные продукты.....	115
Рыбные бульоны и ферментные гидролизаты.	116
Суrimi.	127
4.3. Композиционные структурообразователи	131
Глава 5. ТЕХНОЛОГИЯ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЫ	152
5.1. Продукты коагуляционной структуры	152
5.2. Продукты конденсационно-кристаллизационной структуры	179
Заключение.	198
Список использованной литературы.....	200

Введение

Создание продуктов питания нового поколения проходит как минимум по двум направлениям: первое - разработка продукции, критерием качества которой являются свойства известных населению продуктов, т.е. создание аналогов, второе - производство продуктов с новыми свойствами и составом, эти продукты часто предназначены для профилактического, диетического, лечебного питания.

Создание искусственных пищевых форм, как имитирующих натуральные продукты, так и не имеющих аналогов в практике питания, связано с использованием множества компонентов. Пищевые композиции включают в различных соотношениях натуральные, незначительно измененные в процессе обработки пищевые продукты, и изолированные объекты селективного действия, например, аминокислотные препараты, наборы минеральных веществ, витаминов, физиологически полезных балластных веществ, ароматизаторов, красителей, жирных кислот и др.

Новые пищевые продукты должны быть приняты потребителем не только благодаря их физиологически обоснованному составу, но и их соответствию органолептическим критериям.

Необходимые свойства вновь создаваемых продуктов достигаются применением специальных технических средств и технологических процессов (прядение белковых волокон, экструзия, воздействие электрического тока), приемов биотехнологии.

Во многих случаях при создании новых пищевых продуктов используют специальные вещества, составляющие группу структурообразователей, придающих продукту нужные форму и консистенцию.

Среди продуктов с искусственной структурой различают продукты структурированные, формованные и эмульсионные. В структурированных продуктах структурным элементом выступают белковые волокна, которые компонуется связующим веществом в изделие заданной формы. При производстве формованных продуктов используется способность к гелеобразованию системы типа фарша сурими с различ-

ными добавками. К этому типу принадлежат и желированные продукты, в которых гелеобразующая система состоит из одного или двух структурообразователей. Эмульсионные, или взбитые, продукты представляют собой многокомпонентные системы, диспергированные совместно с эмульгаторами или пенообразователями.

Разработка и производство продуктов заданного состава и структуры развиваются не только в пищевой промышленности, но и в производстве кормовых композиций, например, кормовых эмульсий - заменителей цельного молока, рыбных гранулированных кормов.

В рыбной промышленности направление, связанное с выделением из сырья белков и их использованием для производства новых пищевых форм, не получило широкого распространения из-за невысокого выхода и значительной стоимости продукции.

Перспективным направлением использования белка, содержащегося в мелких и пониженной товарной ценности рыбах, является получение фарша типа сури-ми и производство на его основе формованной продукции, в том числе аналогов гастрономических продуктов морского происхождения (крабового мяса, мускула гребешка). Имитированные продукты обладают рядом положительных свойств: они более стабильны в хранении, удобны для розничной торговли и употребления, чем традиционные продукты. Производство аналогов в определенной степени способствует удовлетворению спроса на гастрономические товары повышенной ценности.

С увеличением ассортимента структурообразователей, разработкой новых подходов в их использовании, созданием методов исследования и контроля качества как структурообразователей, так и продуктов, производимых на их основе, возникает необходимость в систематизации и анализе сведений с целью применения их в практической работе, что и побудило авторов к изданию настоящей книги.

Глава 1. СТРУКТУРА И КОНСИСТЕНЦИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Большинство пищевых продуктов содержат значительное количество воды (60-85%, а некоторые овощи до 95-97%), но благодаря особому внутреннему строе-

нию и свойствам содержащихся в них компонентов обладают определенной формой и структурой. Придание пищевым изделиям в процессе производства заданной формы и структуры - одна из задач технологии пищевых продуктов.

1.1. Возможности формирования структуры

Структура, или внутреннее строение, пищевых продуктов есть взаиморасположение их составных частей и связь между последними. Термин "структура" включает макроструктуру, видимую невооруженным глазом, микроструктуру, определяемую при помощи оптического микроскопа, и ультраструктуру, видимую только в электронном микроскопе. Микро- и макроструктура дает представление о биологическом и преимущественно технологическом аспектах образования или преобразования структуры пищевых продуктов [93], ультраструктура - о химическом, физико-химическом и биохимическом строении структурных элементов.

Интегральный подход, также имеющий место в оценке структуры, предполагает обобщение информации о структуре всех уровней, что способствует лучшему пониманию явлений, происходящих при переработке и хранении пищевых продуктов, и построению обобщающих моделей их поведения [79].

Классической систематизации структур пищевых продуктов Ребиндера сопутствуют и многочисленные другие, основанные на разных принципах классификации. Например, группы продуктов по структуре рассмотрены согласно следующей классификации: жидкости (напитки, молоко и др.), плотные жидкости (масла, плодовые концентраты, бульоны), пластичные пищевые продукты (сливочное масло, маргарин, творог, колбасные фарши), пластичные продукты гелевой структуры (мармелад, желе, пудинг, сыры), плотные продукты клеточной структуры (овощи, плоды), плотные продукты фибриллярной структуры (мясо, рыба) [93]. Эта классификация объединяет продукты как с нативной, природной структурой (плоды, овощи, молоко, мясо, рыба и др.), так и структурой, образовавшейся в результате обработки (фарши, желе, пудинги и др.). Различают и следующие типы микро- и макроструктуры: гомогенные, пористые, волокнистые, игольчатые, слоистые и смешанные. Тип структуры и механические свойства пищевых продуктов определяют их

консистенцию. Консистенция является одной из наиболее сложных сенсорных характеристик пищевых продуктов. Однозначная интерпретация ощущения консистенции затруднена в силу особенностей восприятия и физического измерения этого свойства продуктов [75]. Термин консистенция используется для обозначения сложных свойств пищевых продуктов, впечатление о которых получают с помощью осязательных ощущений, возникающих в момент соприкосновения с продуктом, и путем измерения инструментальными методами. Структуру оценивают органолептически по таким показателям, как геометрическое положение продукта в пространстве, однородность продукта, дисперсность составляющих его частиц, шероховатость, пористость, мягкость, твердость, тягучесть, рыхлость, густота, липкость, хрупкость; реологические показатели, в частности эластичность, вязкость, упругость, прочность и др. Сенсорно ощущаемая структура включает одновременно несколько показателей.

В дальнейшем мы будем характеризовать структуру продукта совокупностью органолептических и реологических свойств, а при необходимости дополнять и другими физическими показателями (водостойкость, набухаемость). При этом следует иметь в виду, что органолептические, реологические и другие физические показатели являются производными микроструктуры, т.е. структуры, формирующейся вследствие физико-химического взаимодействия на молекулярном уровне между белками, водой, углеводами, липидами и другими компонентами, входящими в состав пищевых продуктов.

Из множества разновидностей новых рыбных пищевых продуктов заданной структуры можно выделить в основном три типа: аналоги натуральных продуктов, формованные изделия и эмульсионные системы.

Продукты первого типа получают в основном путем перевода изолированных белков из раствора в пористый гель (текстурированный белок, или текстурат). Полученный белковый текстурат облагораживают жировыми, вкусоароматическими и красящими веществами, соответствующим образом кулинарно обрабатывают.

Формованные изделия получают из грубо или тонко измельченной пищевой массы путем придания ей желаемой формы.

Эмульсионные продукты представляют собой тонкодисперсные, вязкие, устойчивые системы, включающие водную и жировую фазы, причем одна из них остается непрерывной. Кроме перечисленных обязательных компонентов, в эмульсионные продукты включают белки, углеводы, минеральные вещества, красители, витамины. Как правило, эти системы имеют коагуляционную структуру и обладают тиксотропией.

Примером продуктов, имитирующих натуральные, могут служить аналоги крабового мяса, лосося, мускула гребешка, формованных изделий - котлеты, колбасы, сосиски. Примерами эмульсионных систем являются соусы, майонезы, заливатели кофе, заменители молока, коктейли.

Получение устойчивых пищевых систем, обладающих составом и свойствами, отвечающими органолептическим требованиям потребителя, - сложная задача, поэтому одновременно с термопластической экструзией, криоструктурированием, формованием, гранулированием, таблетированием и т.д. применяют структурообразователи — вещества, изменяющие консистенцию пищевых продуктов.

В литературе встречаются сведения по классификации структурообразователей. Так, Гликсмен структурообразователи объединяет под общим названием гидроколлоиды, считая их смолами, которые, растворяясь в воде или при диспергировании в ней, проявляют эффект сгущения. Другим важным свойством части гидроколлоидов является способность к гелеобразованию [86].

По Волкеру, смола - это растительное "выпотевание" (экссудат), водорастворимое или способное к диспергированию в воде. В более широком смысле смолы - это длинноцепочные полисахариды, неразветвленные, значительно разветвленные или даже с ковалентно образованными поперечными связями, способные в значительной степени взаимодействовать с водой [130]. Однако под это определение не подходят структурообразователи - белки, такие как белки рыбной ткани, которые в производстве применяются в виде фарша сурими.

М.Никоноров выделяет группу веществ, добавляемых в продукты для улучшения технологии, в частности эмульгаторы, стабилизаторы и студнеобразователи [34]. Причем к стабилизаторам он относит вещества, которые создают условия для

связывания большого количества воды, увеличивают вязкость продукта, способствуют образованию стойких суспензий.

Другие исследователи выделяют группу веществ, изменяющих консистенцию; она включает два типа структурообразователей: 1) загустители, желе- и студнеобразователи; 2) эмульгаторы и стабилизаторы [39]. У данных авторов функции эмульгаторов и стабилизаторов равнозначны, с чем нельзя согласиться. Это любое вещество, продлевающее продолжительность возможного хранения пищевого продукта, в который оно добавлено. В конкретизированном смысле стабилизатор - это вещество, уменьшающее скорость физико-механических изменений в продукте, таких как кристаллизация, седиментация, флокуляция, коалесценция, дезагрегация, синерезис и др. Приведенные выше данные свидетельствуют об отсутствии единого, общепринятого научно обоснованного подхода к классификации структурообразователей.

Классификация структурообразователей является, на наш взгляд, полной, если охватывает следующие признаки: происхождение (источник сырья), методы выделения, выполняемые функции, молекулярную структуру, термостабильность, химическую природу, заряд. Очевидно, всеохватывающая схема классификации структурообразователей может оказаться громоздкой и не выполняющей своих функций систематизации веществ. В таких случаях предпочтительно последовательное описание предмета исследований по отдельным признакам.

По источникам выделения различают структурообразователи животного, растительного и микробиологического происхождения.

Структурообразователи могут быть натуральными, биосинтетическими, полусинтетическими и синтетическими. Натуральные, в свою очередь, делятся на экссудаты, водорослевые сухие экстракты и порошки, получаемые из семян растений. К экссудатам относятся смолы, выделяемые растениями: гуммиарабик, смола гатти, смола карая. Экстракты, получаемые из морских водорослей, представлены агар-агаром, агароидом, альгинатами, каррагенанами, фуцеллараном. К натуральным структурообразователям, получаемым из зерен и плодов растений, относятся крахмалы (из пшеницы, кукурузы, картофеля, тапиока, ржи), порошки из семян семейст-

ва бобовых, гуар, тара, тамариндайвы, арабикогалактан, пектины. Биосинтетические гидроколлоиды - это декстрины, ксантан, кулдрани, политран, геллан, пуллулан. Полусинтетические или модифицированные гидроколлоиды - производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, оксипропилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза), производные крахмала (оксипропилкрахмал, карбоксиметилкрахмал), производные хитина (хитозан), производные альгинатов (пропилен альгинат), пектин с небольшим содержанием метоксильных групп, оксипропил гуар. К синтетическим относятся метилвиниловый эфир малеинового ангидрида, поливиниловый спирт, полиэтилен-гликоль полимеры.

Структурообразователи вносят в состав создаваемых продуктов с очень разнообразными технологическими целями, в частности, для загущения, эмульгирования, водоудержания, пенообразования, флокуляции, сидементации, предотвращения гистерезиса, ингибирования кристаллизации и черствления, дегазации, коалесценции и т.д. При выполнении различных задач структурообразователи выступают в основном в виде студнеобразователей, загустителей, эмульгаторов, пенообразователей, связующих веществ и пленкообразователей.

Студнеобразователи - это вещества, способные формировать при определенных условиях (концентрация, температура и др.) трехмерные структуры геля, относящиеся к конденсационно-кристаллизационным нетиксотропным структурам. К студнеобразователям принадлежат агар-агар, желатин, соли альгиновых кислот, каррагенаны, белок в составе рыбного фарша сурими и др.

Загустители - вещества, образующие в воде высоковязкие растворы. Причем с повышением концентрации растворов их вязкость возрастает, и при определенных значениях структура системы может перейти из коагуляционной в конденсационно-кристаллизационную

Это значит, что все студнеобразователи могут быть загустителями. Например, каррагенаны, используемые для изменения реологических свойств продуктов питания, в зависимости от дозировки и условий могут образовывать все промежуточные стадии полученной структуры — от слабых тиксотропных до структуры геля. Типичными представителями загустителей являются микрокристаллическая цел-

люлоза и простые эфиры целлюлозы, которые не образуют структуру геля и к классу студнеобразователей не относятся.

Эмульгаторы - вещества, уменьшающие поверхностное натяжение и способные образовывать адсорбционные слои на границе раздела фаз. Эмульгаторы можно условно разделить на две группы: 1) вещества, которые способствуют эмульгированию, образуют адсорбционные слои, но не формируют структурные сетки геля или хотя бы ее элементы, т.е. не обладают эффектом сгущения [(лецитин, жирные кислоты и их соли и др.); при использовании таких веществ в пищевой технологии часто возникает потребность введения в состав продукта специальных загустителей]; 2) эмульгаторы - высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ВПАВ), способные на внешней поверхности капелек жира образовывать коллоидные адсорбционные слои, а в непрерывной фазе формировать структурную сетку геля. Поэтому эмульгаторы ВПАВ одновременно являются и загустителями (желатин, альгинат, яичный белок и др.). Однако высокомолекулярные соединения, образующие гели, но не являющиеся поверхностно-активными веществами, стабилизировать эмульсии не могут [1].

В практике получения эмульсий применяют ионогенные и неионогенные эмульгаторы. Высокомолекулярные соединения относятся к неионогенным эмульгаторам, дифильные молекулы которых состоят из углеводородного радикала и углеводородной цепи с расположенными по всей ее длине полярными, но не способными к ионизации группами, чаще всего гидроксильными [13]. Молекулы ионогенных эмульгаторов (мыла) содержат ионогенные полярные группы. В зависимости от электрического заряда ионогенной гидрофильной группы различают анионо- и катионоактивные эмульгаторы. В пищевой технологии важно применение, прежде всего неионогенных эмульгаторов [39].

Пенообразователи - это вещества, способные образовывать защитные адсорбционные слои на поверхности раздела жидкой и газообразной фаз. Они выполняют две функции: при диспергировании газа в жидкости способствуют образованию пены и обеспечивают устойчивость структуры последней. Как правило, эмульгаторы являются и пенообразователями, причем лучшими из последних - белки.

Связующие вещества, или пищевые клеи, обладают высокой адгезионной способностью по отношению к поверхности частиц пищевых продуктов и благодаря этому связывают их в единое целое. Наиболее типичными представителями связующих веществ являются хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, тонко измельченная мышечная ткань рыбы.

Пленкообразователи - высокомолекулярные вещества, растворы которых, обладая соответствующей вязкостью и адгезией, при формировании через фильеры заданного профиля фиксируются в виде пленок. Для формирования пленок применяют два метода: сухой, основанный на испарении растворителя, и мокрый, при котором фиксацию пленки проводят в осадительной ванне [35]. В пищевой технологии в качестве пленкообразователей широко применяют желатин и альгинат натрия.

Из приведенных выше данных следует, что одни структурообразователи вследствие уникальности своей природы (химической, физической) проявляют многофункциональность свойств. Применение других возможно только в одном или двух направлениях. Конкретно свойства и пути их использования будут описаны в следующих разделах.

Структурообразователи, используемые в пищевых продуктах, должны отвечать ряду требований. Разрешается использование только тех веществ, которые не представляют опасности для здоровья человека, что устанавливают на основании токсикологических испытаний или других научных данных. В случае изменения условий применения структурообразователей или появления новых данных о свойствах этих веществ они должны быть подвергнуты повторной оценке. Применяемые пищевые структурообразователи должны соответствовать требованиям нормативных документов по чистоте и идентичности. При выдаче разрешения на постоянное или временное применение структурообразователей учитывают ограничение применения их для конкретных продуктов или целей при определенных оговоренных условиях, применение самых низких доз, необходимых для достижения желаемого эффекта, приемлемое суточное поступление в организм человека и суточное поступление их из всех возможных источников.

Применение нескольких структурообразователей одновременно требует осо-

бой осторожности, так как химическое взаимодействие между ними может привести к образованию токсических веществ.

В то же время влияние структурообразователей на организм человека изучено в меньшей степени, чем многих химически активных веществ, так как некоторые из них являются натуральными компонентами пищевых продуктов. Большинство структурообразователей индифферентные соединения, не взаимодействующие с другими компонентами продукта и в меньшей мере, чем химически активные вещества, включающиеся в обменные процессы в организме человека. Эти вещества требуют к себе особого внимания лишь в тех случаях, когда их доза в пищевом продукте значительно превосходит обычные дозы добавок или когда они способны оседать на стенках сосудов и изменять процессы переваривания и всасывания пищи.

Поскольку вещества, изменяющие консистенцию пищевых продуктов, применяют в значительных количествах, особую роль играет наличие в них примесей, появляющихся в процессе их производства, в частности диоксида серы, консервантов, растворителей, отбеливателей, тяжелых металлов. Наличие указанных примесей лимитируется.

Структурообразователи должны быть химически инертны по отношению к компонентам пищевых продуктов, т.е. не окислять липиды, не разрушать витамины и т.д. Структурообразователи должны образовывать при определенных рН, концентрации и температуре водные растворы, обладающие структурной вязкостью, т.е. проявляющие эффект сгущения; предпочтительны бесцветные растворы, лишенные вкуса и запаха. Структурообразователи должны проявлять способность к гелеобразованию: при определенных условиях формировать трехмерную, объемную структурную сетку. Они должны обладать адгезией (прилипанием) по отношению к поверхности компонентов, входящих в состав продуктов. Эмульгаторы, связующие вещества, пленкообразователи должны проявлять поверхностную активность.

Технологическая обработка (высокие или низкие отрицательные температуры, механическое воздействие и др.) должна благоприятно влиять на функциональные свойства структурообразователей.

Предпочтительно, чтобы структурообразователи были веществами натураль-

ного происхождения, т.е. являлись естественными компонентами традиционных пищевых продуктов, вырабатывались в промышленном масштабе, были дешевыми.

Механизм образования структуры изделий зависит от вида структурообразователя, состава той пищевой массы, в которую он вводится, и технологических условий обработки.

Как правило, при использовании в пищевых или кормовых продуктах белков имеет место переход системы в гелеобразное состояние, т.е. процесс структурообразования следует рассматривать как формирование пространственной сетки геля. Гели могут содержать до 99,9% воды и в то же время проявлять свойства, характерные для твердого состояния, в частности, обладать эластичностью и жесткостью, сохранять определенное пространственное положение (форму). Их свойства являются следствием трехмерного переплетения макромолекул белков или полисахаридов, заполняющих объем, занятый гелем [110].

Механизм формирования структуры белковых гелей заключается в следующем [25]. В растворах белков при определенных условиях происходит конформационный переход макромолекул, в результате чего образуются их агрегаты, являющиеся частицами дисперсной лиофильной фазы. С увеличением числа таких частиц возникают контакты между ними, и образуется объемная структура геля, обеспечивающая системе соответствующие механические свойства (вязкость, прочность, упругость, эластичность).

При формировании структуры гелей образуются различные типы связей: водородные с участием пептидных групп цепей, гидрофобные между углеводородными радикалами, электростатические между полярными группами, дисульфидные при наличии серосодержащих аминокислот. Поэтому индивидуальные особенности каждого вида белка (состав и последовательность в полипептидной цепи аминокислот, спирализация и пространственная укладка), а также внешние условия (рН, температура, присутствие ионов) определяют тип взаимодействий и соответственно оказывают влияние на процесс структурообразования и свойства структур.

Специфичность влияния рН на механизм структурообразования подтверждается тем, что водные системы желатина переходят в состояние геля в широком диа-

пазоне рН, водные растворы яичного альбумина образуют гель в кислых (ниже 3) и щелочных (выше 10) областях, а гелеобразование в водных растворах казеина наиболее интенсивно при рН 12-13 [25]. Ионная или тепловая денатурация яичного альбумина упрочняет его структуру [118].

Возникновение пространственной структуры геля происходит при определенной концентрации макромолекул белка. Она составляет (при 20°C) для водных растворов желатина 1, яичного альбумина - 2, казеина - 15 г/100 мл. С повышением концентрации белка скорость гелеобразования возрастает, вследствие увеличения числа контактов межмолекулярных пространственных связей. Причем низкоконтрированные системы имеют коагуляционные структуры, а концентрированные гели, например желатина (концентрация 3 г/100 мл) и казеина, имеют конденсационно-кристаллизационные структуры, не обладающие тиксотропией [25].

Для формирования структуры требуется определенное время, т.е. процесс структурообразования развивается во времени и достигает максимума, например, для желатина и казеина при 20°C через 3-4 и 10-12 сут соответственно [25].

Судя по литературным данным, процесс гелеобразования в системах полисахаридов на молекулярном уровне системно и детально не исследован. То же можно сказать и об изучении кинетики процесса гелеобразования в зависимости от различных технологических факторов, определяющих структуру и, соответственно, консистенцию гелей. Несмотря на это, все же можно выделить несколько обзоров, посвященных структурообразованию гидроколлоидов, выполненных Д.Г. Окенфуллом, М.Гликсманом, Б.Увонкером [86, ПО, 130].

Полисахариды в отличие от белков имеют менее выраженную третичную структуру и меньшую подвижность макромолекул, встречаются в природе в виде плотно упакованных, строго упорядоченных цепей (например, амилаза и амилопектин в зернах крахмала). При гелеобразовании полисахаридов формируются структуры трех типов: спирали, рифленые ленты и плотно уложенные ленточные структуры, например целлюлозы [ПО, 130].

Многократное повторение моносахарида создает закручивание полимерной цепи в виде двойной спирали. Один виток спирали образуется примерно шестью

моносахаридными элементами. Такая двойная спираль получается вследствие возникновения водородных связей. Подобный вид структуры характерен для гелей крахмала, каррагенана [ПО]. Гели агара имеют свободную сетчатую структуру, состоящую из длинных цепей макромолекул, удерживающихся вместе в ряде зон двухспиральных соединений [130].

Структуры рифленых лент характерны для альгинатов и пектинов. Цепи макромолекул, упакованные в такой конфигурации, имеют поры или полости, соответствующие размеру полного радиуса Ca^{+2} . Гелеобразование в этих структурах идет интенсивно при заполнении пор ионами кальция. В альгинатных гелях участки рифленых лент образованы из D-манурановой и L-глюкуроновой кислот, соединенных гликозидными связями.

Пектин, взаимодействуя с кальцием, образует гель при тех же условиях, что и альгинат. Взаимодействие происходит между сегментами из двух цепей галактуроновой кислоты, и соединительные зоны содержат от 30 до 5000 мономерных единиц в зависимости от степени этерификации пектина.

Изменяя технологические параметры, регулируя тем самым количество зон соединений, можно формировать структуру полисахаридных гелей с заданными реологическими свойствами. Этого можно достичь выбором того или иного способа формирования, изменением концентрации ионов, повышением или понижением температуры. Например, ионы Ca^{+2} способствуют гелеобразованию альгината, а ионы K^{+} усиливают гелеобразование каррагенана. Добавление сахара способствует гелеобразованию за счет увеличения зон соединения вследствие незначительного дегидратирования полимера [130].

При экструдировании смесей, содержащих крахмал, лучшими условиями гелеобразования являются температура 100°C , влажность смеси 23%. При таких условиях образуется тестоподобная масса, которая в экструдере принимает ламинарное течение, при этом макромолекулы крахмала ориентируются в направлении потока, что способствует образованию поперечных связей, формирующих структуру геля [117]. Улучшить свойства гелей можно смешением двух или нескольких полисахаридов.

Часто процесс формирования элементов структурной сетки геля имеет место и при получении пищевых эмульсий. В технологии производства эмульсионных продуктов основной задачей является придание устойчивости дисперсной системе в отношении седиментации, коагуляции (флокуляции), коалесценции. Исследованиям физикохимических и реологических свойств эмульсий, стабилизированных различными эмульгаторами, посвящены монографии В.Н.Измайловой, А.А.Абрамзона, Ф.Шермана [1, 25, 60, 85].

В результате эмульгирования создается однородная система, в которой одна из несмешивающихся жидкостей образует дисперсную среду (непрерывная фаза), а другая находится в диспергированном состоянии (внутренняя фаза). Если диспергированная фаза - масло, то тип эмульсии масло-вода, если наоборот, то тип эмульсии вода-масло. Для облегчения эмульгирования и обеспечения стабильности структуры эмульсии в процессе хранения в состав компонентов включают специальные вещества - эмульгаторы, т.е. поверхностно-активные вещества (ПАВ), образующие на границе раздела фаз прочные адсорбционные слои, препятствующие коалесценции капель жира, обуславливающей расслоение эмульсии. В качестве эмульгаторов применяют: белки яичные и молочные, желатин; полисахариды, в частности альгинат натрия, пектины, каррагенаны, хитозан, а также эфиры жирных кислот, лецитин и др. [100,112]. Помимо поверхностной активности эмульгаторы в пищевых эмульсиях должны обладать структурной вязкостью, т.е. придавать им желаемую консистенцию - выступать в роли загустителей.

Согласно современным теориям устойчивости эмульсий стабилизация структуры дисперсных систем происходит за счет образования защитных оболочек эмульгаторов на поверхности раздела фаз. Имеются также сведения, что стабильность эмульсиям придает наличие глобул двойного электрического поля, образующегося на границе раздела адсорбционных оболочек, свойства и строение которых различные. Последняя теория имеет немногочисленных сторонников [60].

Механизм образования адсорбционных межфазных слоев высокомолекулярных ПАВ заключается в следующем [25]. Адсорбция макромолекул ВПАВ на поверхности раздела фаз ведет к их конформационным изменениям, вы-

раженным в разворачивании макромолекул и ориентации гидрофильной части в воду, а гидрофобной - в углеводород. Взаимодействие белков с углеводородами происходит самопроизвольно и обратимо, оно заключается в распределении углеводов между неполярными областями макромолекул белка и водой. Солюбилизация углеводов макромолекулами белка способствует их большей разворачиваемости на границе раздела фаз, а, следовательно, и упрочнению адсорбционного слоя. Денатурация белка на границе с углеводородом способствует повышению прочности межфазных слоев [125]. Это связано с тем, что при добавлении денатурирующих агентов или повышении температуры разрушается нативная структура глобул, молекулы разворачиваются, положительно изменяется их гидрофильно-гидрофобный баланс, что и ускоряет образование прочного межфазного слоя. Процесс формирования межфазного адсорбционного слоя развивается во времени и идет за счет образования связей, скрепляющих двухмерную пространственную структуру. Причем для одних ВПАВ основными типами связей являются водородные (желатин, поливиниловый спирт), для других — гидрофобное взаимодействие (глобулярные белки).

Таким образом, ПАВ, стабилизируя эмульсию, выполняют две функции [1]: придают устойчивость эмульсиям за счет образования мономолекулярных адсорбционных слоев, препятствующих коалесценции, и создают в непрерывной фазе вокруг капелек высоковязкие растворы, препятствующие сближению капелек и как бы "замуровывающие" их в высоковязкой среде. Первый механизм присущ низкомолекулярным ПАВ, способным образовывать в непрерывной фазе студнеобразные структуры (трехмерные сетки геля).

Причем отмечается, что эмульгирующие свойства высокомолекулярных ПАВ не связаны с их студнеобразующими свойствами. Например, ацетилированные поливиниловые спирты - превосходные стабилизаторы эмульсий, хотя и не образуют студней, а агар-агар, являющийся хорошим студнеобразователем, в качестве стабилизатора эмульсий малоэффективен [1]. Некоторые гидроколлоиды, в частности камедь акации, стабилизируют эмульсии в отсутствии эмульгатора [60].

В эмульсиях присутствие гидроколлоидов (даже в небольшом количестве) повышает устойчивость капелек масла благодаря замедлению скорости их движе-

ния.

Полисахариды имеют склонность к сгущению (увеличению вязкости) вследствие невысокой гибкости и способности образовывать зоны соединений между областями упорядоченной конформации их макро

молекул [125]. Гидроколлоиды увеличивают вязкость непрерывной среды пропорционально концентрации. И если на первой стадии сгущения эмульсия обладает тиксотропией, то с повышением концентрации ВПАВ может наступить такой момент, когда в непрерывной фазе образуется прочная структура геля, не обладающая тиксотропией, а консистенция эмульсии становится пастообразной.

Повышенную вязкость системы с высоким содержанием эмульгатора не следует связывать (кроме белков) с увеличением его адсорбции вокруг капель масла. Для многих эмульгаторов маловероятно, чтобы адсорбционный слой был больше толщины одной молекулы [1].

Консистенцию, реологические свойства эмульсионных продуктов, их усвояемость можно регулировать путем подбора того или иного эмульгатора, а также применения соответствующих технологических режимов их приготовления, в частности, подбора соотношения водной и жировой фаз, концентрации эмульгатора, pH среды, температуры и способа эмульгирования. Известен полуэмпирический метод подбора эмульгатора, основанный на гидрофильно-липофильном балансе (HLB) [60]. Молекула любого ПАВ состоит как из гидрофильных, так и гидрофобных групп, соотношение которых (HLB) влияет на характер эмульгирования. Эмульгаторы с высоким HLB (9-13) являются гидрофильными и стабилизируют эмульсию типа масло-вода. Эмульгаторы с низким HLB (1-4) относятся к липофильным и стабилизируют эмульсии типа вода-масло [82]. Однако эмульгирующая способность эмульгатора зависит не только от его природы. Установлено, что наибольшее количество масла, которое можно ввести в эмульсию, определяется концентрацией эмульгатора и степенью дисперсности системы: чем выше концентрация эмульгатора при равенстве всех прочих условий, тем большее количество масла может быть введено в эмульсию [38]. Также при возрастании степени дисперсности эмульсии (зависит от способа эмульгирования, давления, скорости вращения мешалки и др.) увеличива-

ются ее вязкость и стабильность в отношении коалесценции [20].

Для придания продукту требуемой структуры применяют не только загустители и эмульгаторы, но и связующие вещества. В пищевых продуктах связующее, клеящее вещество - как правило, полимер- белок или полисахарид - находится между твердыми частицами, поверхности которых образованы также белками, полисахаридами, жирами. Это значит, что в пищевых продуктах имеет место совпадение химической природы клея и склеиваемых материалов. При образовании структуры такой системы развиваются рассмотренные выше процессы адсорбции вещества на границе раздела двух фаз и гелеобразования. В дополнение к ним следует учитывать электростатические силы и диффузионное взаимодействие [16,24].

Электрические силы взаимодействия возникают вследствие образования двойного электрического слоя при контакте двух поверхностей и их адгезии. Его возникновение связано с выравниванием энергетических уровней соприкасающихся тел, обменом электронами вследствие донорно-акцепторного взаимодействия. Характерно, что двойной электрический слой образуется, прежде всего, при адгезии пленок.

При контакте двух высокомолекулярных веществ происходит их самослипание вследствие диффузии, обусловленной тепловым движением цепных макромолекул с образованием слоя смешивания. Диффузия идет легче, если оба полимера неполярны и без боковых цепей или оба полярны. В последнем случае взаимодействуют также и полярные группы [16]. Процесс связывания во многом определяется технологическими параметрами, прежде всего давлением, температурой и временем контакта.

Продукты питания являются многокомпонентными системами, в которых в структурную сетку геля включаются частицы жира, воды, твердых веществ, а также возможно взаимодействие нескольких структурных сеток, например, геля белков ткани рыбы и геля крахмала при производстве формованных изделий из фарша сурими.

Белки и полисахариды могут иметь градиенты плотности заряда вдоль цепи молекул. Одна их часть может быть высокоионной, а другая высокогидрофобной

[72]. В таких системах, как правило, гелеобразование либо подавляется, либо усиливается, а консистенция комбинированного геля может сильно отличаться от консистенции геля, образуемого каждым компонентом в отдельности. Например, известно, что миоглобин и бычий сывороточный альбумин подавляют образование альгинатных гелей, камедь плодов рожкового дерева, смешанная с каррагенаном, дает более эластичные гели, чем сам каррагенан, причем наибольший эффект достигается при их соотношении 1:1, а гель, полученный из рыбного и соевого белка, синергирует [ПО]. Однако глубоких теоретических исследований процесса образования смешанных гелей пока что не проводилось.

1.2. Методы оценки консистенции

Применение структурообразователей с целью получения новых видов продукции связано с необходимостью оценки качества получаемых изделий, установления влияния на них различных аспектов технологии и состава используемых смесей.

Как и любые пищевые продукты, структурированные материалы исследуют органолептическими, а также инструментальными методами. Это же относится и к определению одной из составляющих качества - консистенции. Сенсорное впечатление о консистенции получают с помощью осязательных ощущений, возникающих в момент соприкосновения с продуктом. Чувство осязания складывается из ряда сигналов, поступающих в головной мозг от рецепторов, расположенных на поверхности кожи, слизистых оболочек, в мышцах и суставах, воспринимающих прикосновение и давление, температуру и боль, а также изменение положения тела в пространстве.

Наиболее чувствительны к давлению и прикосновению кончик языка, губы и кончики пальцев. Осязательная чувствительность полости рта значительно ниже, чем кожи. Способность к осязанию зависит от ряда условий, в том числе и от температуры, длительности воздействия, прикосновения и давления на кожу, к которому она привыкает быстро.

Кроме того, консистенция пищевых продуктов, подобных тесту, сырной мас-

се, фаршам и другим, в том числе искусственным, структурам, может характеризоваться шестым видом ощущения, правда, признаваемым не безоговорочно специалистами психофизиологами кинестезисом. Под кинестезисом понимают чувствительность к давлению и сдвигу определенных рецепторов в мышцах и суставах, он возникает, например, при вымешивании теста вручную.

В некоторых случаях отдельные элементы консистенции определяют визуально (это волокнистость, однородность, расслаиваемость, крупитчатость и частично вязкость). При оценке консистенции ряда продуктов исследуют звуки, возникающие при его разрушении в полости рта - раскусывании, пережевывании.

Органолептически определенная консистенция как комплексный показатель складывается из единичных показателей, число и качественный состав которых у отдельных видов продуктов будут различными [41].

Консистенцию характеризует совокупность таких единичных показателей, как твердость (плотность), сочность, нежность, волокнистость, вязкость, водянистость, однородность, маслянистость, крошливость, хлопьевидность, ломкость, липкость, хрусткость, разжевываемость.

Структурообразователи ответственны за изменения консистенции, осязаемой полостью рта, пальцами, определяемые визуально, а также в отдельных случаях оцениваемые на слух (хруст, потрескивание).

Для оценки консистенции пищевых продуктов, разработанных с использованием структурообразователей, применимы различные методы сенсорного исследования.

Наиболее простым в сенсорной практике является метод предпочтительной оценки, построенный на логическом заключении и применяемый для потребительской оценки продукта. В этом случае опрашиваемый отвечает на вопрос, нравится ему продукт или нет. Самая простая схема оценки заключается в представлении на дегустацию одного образца и установлении его приемлемости или неприемлемости. Процедура такой оценки несложная, но не дает достаточной информации. При потребительской оценке опрашиваемым может быть предложена так называемая шкала предпочтительности (или гедоническая шкала), в которой указывают уровень от-

ношения к исследуемому продукту: "очень нравится", "нравится", "не очень нравится" и "очень не нравится". Используется такая шкала опрашиваемым для того, чтобы выбрать и отметить в таблице свой ответ. При работе методом предпочтения возможны вопросы типа "Что Вам особенно нравится в пробе?" или выбор ответов из общего их числа, приведенного в анкете. Метод предпочтения применяют с привлечением как квалифицированных, так неквалифицированных дегустаторов в зависимости от поставленных задач.

Методы сравнений позволяют определить различия между двумя или несколькими образцами и могут быть симметричными (когда каждый раз на оценку представляют два образца) и асимметричными (когда число единиц одного образца больше, чем другого).

При выявлении малоизвестных или вовсе неизвестных различий в сенсорных свойствах двух проб применяют метод парных сравнений, заключающийся в том, что испытуемые должны ответить на вопрос, существует ли различие между двумя предоставленными им пробами. Недостатком метода парных сравнений является вероятность элемента угадывания правильного ответа.

Метод треугольных сравнений (метод треугольной пробы, или метод треугольника) отражает форму представления проб. Дегустатор должен определить различие между тремя пробами, в состав которых входят два одинаковых образца и один отличающийся от них. Метод треугольника удобен при небольших различиях между пробами. По сравнению с методом парных сравнений этот метод имеет более высокую точность - процент угадывания правильного ответа составляет 33. При использовании метода треугольника в практике сенсорного анализа дегустаторы часто допускают ошибку, указывая на один из двух образцов, как на образец, имеющий отличия, что получило название парадокса различения неразличимого.

Результатом объединения и последующего развития методов парных и треугольных сравнений является так называемый двупарный метод (метод дуотрио) и тетраэдный метод. Он заключается в предоставлении дегустатору двух неизвестных образцов и эталона, эквивалентного одному из них. Дегустатору предлагается выбрать неизвестный образец, соответствующий эталону. При тетраэдном методе ис-

пользуют четыре пробы, которые попарно незначительно различаются между собой. Эффективность этого метода при исследовании различий в органолептических свойствах пищевых продуктов значительно большая, чем при использовании треугольного метода.

Метод расстановки предполагает наличие трех и более образцов. Дегустаторы в этом случае должны расставить беспорядочно поданные образцы в порядке возрастания или убывания интенсивности некоторого свойства. Признак, на основании которого устанавливают последовательность, должен быть известен экспертам и точно описан. Это пример наиболее простой формы оценки, позволяющей составить простую шкалу без указания степени различий между исследуемыми образцами. Метод расстановки удобен при выявлении изменений в большом числе проб, например, при исследовании влияния переменных параметров процесса, рецептуры и др. на качественные признаки.

Широкое распространение находит в сенсорной практике метод разбавлений. Сущность его состоит в том, что жидкий продукт подвергается нескольким все возрастающим разбавлениям до получения концентрации, при которой исследуемые признаки органолептически не обнаруживаются. Интенсивность признаков оценивают по числу разбавлений. Метод разбавлений может быть применен и для исследования сенсорных свойств плотных продуктов. В этом случае исходным материалом служит экстракт из продукта, полученный при определенных условиях (температуре, скорости и длительности перемешивания, типе растворителя и др.).

Количественная оценка с помощью балльных шкал нашла широкое распространение благодаря информационным возможностям и большому числу шкал, образующихся за счет их модификаций. Балльная шкала образуется совокупностью численных значений, объединяющей оценку свойств продукта в заданном диапазоне качества. Различают в основном четыре типа шкал: номинальные, порядковые, интервальные и рациональные. В номинальных шкалах цифры или символы служат в качестве условных обозначений для идентификации объектов или их свойств. В порядковых шкалах цифрами обозначают последовательность объектов или свойств по степени их важности, при этом учитывают определенную связь между ними. Интер-

вальные шкалы образованы от порядковых, обозначают размеры различий между объектами или свойствами. В этих шкалах расстояния между значениями принимают равномерными и устанавливают произвольно. Рациональные шкалы отражают соотношения размеров объекта, но при наличии нулевой точки отсчета, как это имеет место при измерении, например, температуры по шкале Кельвина.

Для сенсорного анализа чаще всего используют интервальные шкалы. Интервальные балльные шкалы разнообразны и различаются по числу баллов, способу их присвоения, наличию (или отсутствию) описательной характеристики каждого балла, соответствующего каждому уровню качества, и другим признакам. При составлении интервальных шкал для конкретных продуктов возникает ряд сложных моментов, связанных с установлением равномерности интервалов шкалы. Например, нелегко подтвердить, что интервал между плотной и мягковатой консистенцией равен интервалу между мягковатой и мягкой консистенцией той же продукции. Возможную неравномерность можно частично смягчить путем использования неразмеченных (неградуированных) шкал, имеющих только крайние отметки качества продукта. На неградуированной шкале определенной длины, например 10 см, дегустатор ставит отметку, соответствующую, по его мнению, величине возникающего ощущения при оценке продукта. После этого технические работники разбивают шкалу на равные отрезки и нумеруют их, номер отрезка соответствует баллу.

Относительно недавно появились шкалы пропорциональные. Метод с использованием пропорциональных шкал состоит в том, что шкалу создает сам дегустатор во время анализа образца. Он дает количественную оценку интенсивности ощущения (например, твердости) при анализе первого образца, затем с помощью произвольного числа (10, 50, 100 и т.д.), отражающего отношение между интенсивностью первого и каждого последующего образца, оценивает другие образцы. Преимущество метода пропорциональных шкал заключается в том, что сравнить интенсивность двух ощущений психологически проще, чем дать количественную оценку каждому из них.

На практике при оценке пищевых продуктов применяют и линейные шкалы, которые представляются графически в виде прямых длиной обычно 10 см. На про-

тивоположных концах шкалы указывают характеристики ожидаемого наилучшего и наихудшего качества исследуемого продукта. Линейные шкалы используют для оценки как общего впечатления, так и интенсивности и предпочтительности единичных признаков качества.

Балльные шкалы могут содержать от 3 до 120 баллов. Наибольшее распространение получили в практике сенсорных исследований как в нашей стране, так и за рубежом пятибалльные шкалы. Система пятибалльных шкал может быть признана основной или эталонной, так как лежит в основе семи- и девятибалльных шкал.

При оценке пищевых продуктов сенсорными методами могут быть применены одновременно несколько балльных шкал, особенно это приемлемо при потребительской оценке продукции нового типа. В таких случаях потребители, принимающие участие в оценке, могут использовать шкалы как с числом баллов до одного десятка, так и с десятками и сотнями баллов. Тогда при подведении итогов различные балльные шкалы приводят к одной системе, как бы к общему знаменателю.

Составление шкал для измерения субъективных ощущений - задача довольно трудная, ее выполняют, руководствуясь основными методическими рекомендациями. В частности, следует иметь в виду, что число баллов шкалы определяется задачами исследований, точностью и надежностью результатов и числом различных дегустаторов уровней качества. Для оценки консистенции структурированных продуктов, как и для сенсорной работы с другими показателями качества различных пищевых продуктов, рекомендуются шкалы, обладающие надежной различимостью каждого уровня качества, работа с ними должна быть доступна дегустаторам не только с высокой, но и со средней сенсорной чувствительностью. При оценке однотипных показателей рекомендуется пользоваться однотипными шкалами.

Основные операции составления балльных шкал и очередность их выполнения следующие: установление номенклатуры единичных показателей консистенции, установление градаций качества и присвоение им баллов, оформление балльной шкалы. Номенклатура единичных показателей консистенции должна состоять из показателей, которые нельзя либо нецелесообразно разложить на более простые составляющие. Для каждого единичного показателя устанавливают градацию, соот-

ветствующую числу баллов выбранной шкалы. Максимальный и минимальный уровни качества единичных показателей устанавливают в зависимости от целей органолептической оценки: при разработке новой продукции, что особенно важно при создании продукции с искусственной структурой, диапазон качества выбирают более широким, чем при производственном контроле качества продукции.

Для четкой различимости каждого балла составляют описание характерных черт градаций с применением максимально точной терминологии.

Разработанную балльную шкалу оформляют в виде таблицы, в которой градации качества перечисляют в порядке увеличения количества дефектов и степени их выраженности, а единичные показатели в балльных шкалах располагают в соответствии с последовательностью осмотра продукции (табл. 1).

Таблица 1. Шкала интенсивности для сенсорной оценки параметров консистенции продуктов из рыбного фарша [88]

Интен-сив-ность	сочность	упругость	мягкость	жевательность
0	нетипична для рыбы	неупругая, нетипичная для рыбы	очень жесткая, твердая	нетипична для рыбы, не жуется
1	несочная, очень сухая, похожая на солому	очень малоупругая, легко размягчается	твердая, жесткая, очень трудно измельчаемая, хрустящая	едва жуется, очень жесткая или комковатая
2	едва сочная, сухая	малоупругая	довольно жесткая, чуть мягкая, трудно измельчаемая	можно жевать, жесткая, легко комкуется
3	малосочная, появление сока едва различимо	упругая, средней силы	средней мягкости, сопротивление при измельчении ощутимое	несколько жесткая, жуется с усилием
4	сочная, при жевании ощущается появление сока	сильноупругая	мягкая	легко жуется с умеренным жевательным усилием

5	очень сочная, при жевании сильно ощущается появление сока	очень сильно упругая, легко гуммируется	очень мягкая, очень хорошо измельчается	очень легко жуется с незначительным жевательным усилием
---	---	---	---	---

Сущность профильного метода состоит в том, что сложное понятие одного из органолептических свойств, в том числе и консистенции, представляют в виде совокупности простых составляющих (единичных показателей), которые оцениваются дегустаторами по качеству, интенсивности и порядку проявления. Порядок проявления единичного показателя при его органолептической оценке включается в профильный метод не всегда, как не имеющий решающего значения в общей оценке консистенции.

Для оценки интенсивности единичных признаков используют балльные шкалы.

При профильном анализе используют два типа пятибалльных шкал. В шкале первого типа пяти баллам соответствует максимальная интенсивность признака, а одному баллу - минимальная. Шкала первого типа применяется для оценки таких единичных признаков, максимум интенсивности которых желателен с точки зрения качества. Для консистенции структурированных материалов это однородность, способность не расслаиваться, маслянистость, нежность и др.

В шкале интенсивности второго типа пяти баллам соответствует умеренная выраженность признака, интенсивность их оптимальна, а одному баллу соответствует как чрезмерно, так и едва заметно выраженный признак. Шкала второго типа применима для оценки большинства единичных признаков консистенции, например, плотности, сочности, волокнистости, хрупкости, разжевываемости и т.д.

Шкалы интенсивностей первого и второго типа имеют словесную характеристику баллов, представленную ниже.

Баллы	Шкала первого типа	Шкала второго типа
5	Признак выражен ярко	Признак выражен умеренно, интенсивность его оптимальна

4	Признак выражен значительно	Признак выражен слегка недостаточно или слегка с избытком
3	Признак выражен умеренно	Признак выражен с заметной недостаточностью или с заметным избытком
2	Признак выражен слабо	Признак выражен со значительной недостаточностью или со значительным избытком
1	Признак выражен едва заметно	Признак выражен едва заметно или чрезмерно излишне
0	Признак отсутствует	Признак отсутствует

Результаты оценки интенсивности единичных показателей изображают графически в виде профилограммы (профиля).

Для выполнения профильного анализа отбирают и обучают дегустаторов, которые выступают в качестве исследователей.

При составлении профилограмм пользуются точными, принятыми в данной отрасли технологии терминами, которые должны исключать или, по крайней мере, ограничивать возможность их различных интерпретаций. При составлении профилограмм не рекомендуется использовать гедонические термины типа "нравится - не нравится". Развитие науки об органолептике пищевых продуктов сопровождается рождением новых понятий, для обозначения которых нужна соответствующая терминология, поэтому установление стандартных терминов является основой профильного метода [41].

Терминологию устанавливают на заседаниях дегустационных комиссий. В случае расхождения мнений дегустаторов относительно отдельных терминов проводят повторные оценку и описание продукции. При этом сокращают число терминов до 8-16 за счет объединения почти одинаковых и исключения редко употребляемых.

Исследование профиля консистенции рыбных гелей показало, что описательные термины, используемые дегустаторами, не являются независимыми. В данном случае можно использовать только основные параметры сенсорных характеристик, число которых примерно в 2 раза меньше количества исходных описательных

терминов структуры. В то же время эти основные параметры позволяют объяснить более 70% отличий между пищевыми продуктами одной группы.

Степень взаимозависимости между описательными атрибутами зависит от природы изучаемого продукта, метода проведения его оценки и стадии разрушения продукта при дегустации [122].

Еще не закончен подбор терминов, описывающих сенсорные (в том числе консистенцию) характеристики, пригодные для профильного анализа.

При графическом построении профилограмм особое внимание уделяют оптимальному размещению отдельных составляющих: похожие или зависящие друг от друга показатели располагают рядом, положительно характеризующие продукт составляющие располагают в верхней части, а отрицательно — в нижней.

Профильный анализ, применявшийся первоначально, прежде всего, для оценки запаха и вкуса, приобретает все большее значение при установлении консистенции. Он может быть использован в работе как с натуральными, так и модельными системами, позволяет получить полное описание показателей качества, выразить результаты в удобном для восприятия и сопоставления виде и имеет высокую воспроизводимость (рис. 1).



Рис. 1. Профилограмма консистенции структурированного мяса криля с различным количеством связующего вещества (к — 0,40 и -е- — 0,25% хитозана соответственно)

Применение тех или иных методов при исследовании структурированных продуктов определяется поставленной задачей (табл. 2).

Таблица 2.Целесообразность применения (+) основных методов сенсорного анализа продуктов в зависимости от поставленных задач

Метод	Потребительская оценка	Обнаружение различий	Оценка сенсорной чувствительности дегустаторов	Определение качества продукции	Исследовательские цели
Предпочтения (одного образца)	+	-	-	-	-
Парных сравнений (двух проб)	+	+	+	-	-
Треугольных сравнений (треугольника)	+	+	+	-	-
Двупарный (дуо-трио)	-	+	+	-	+
Тэтраэдный	-	+	+	-	+
Расстановки (последовательности)	-	-	-	+	+
Разбавлений	-	-	-	+	+
Балльных шкал	-	-	-	+	+
Профильный	-	-	-	-	+

С целью повышения надежности, практичности и объективности сенсорный анализ подвергается компьютеризации. ЭВМ могут быть использованы в решении таких задач, как формирование дегустационных комиссий, шифрование представляемых на дегустацию образцов, непрерывная регистрация интенсивности ощущений дегустаторов, статистическое моделирование, интерпретация сенсорных данных с целью установления взаимосвязи между отдельными составляющими консистенции и др.

Результаты сенсорного анализа продуктов используют не только для контроля их качества, но и определения тех стадий технологического процесса, которые являются основными в формировании заданной консистенции. Например, при разработке технологии структурированных продуктов следует учитывать закономерности, характеризующие отношение потребителей к консистенции. Путем опроса по-

следних выявляют их отношение к консистенции продуктов и, в частности, таких их свойств, которые контрастируют друг с другом или, напротив, дополняют одно другое. Как выяснилось, потребители считают, что удачное сочетание контрастирующих свойств повышает качество пищевых продуктов.

Реакция потребителей на контрасты консистенции устойчива, значимость контрастов при оценке пищевых продуктов у взрослых высокая. Отношение потребителей к контрастам консистенции зависит от их культуры и физиологии, индивидуального представления потребителя о данном пищевом продукте и др. [78].

Имеются общие принципы, которым должны соответствовать контрасты консистенции при получении пищевых продуктов [123].

Весьма полезны при разработке продуктов заданной консистенции данные анализа звуков, возникающих при раскусывании и пережевывании продуктов. Прослушивание экспертами записанных на магнитофонную ленту звуков показало, что балльная оценка хрусткости, как правило, выше при раскусывании продуктов, чем при их разжевывании. Оценка же потрескивания примерно одинакова при анализе раскусывания и разжевывания [129].

Звуки, возникающие во время опробования пищевых продуктов, отнесены дегустаторами к положительным, приятным ощущениям

Следует также учитывать, что оценка консистенции неизвестного, например, разрабатываемого структурированного, продукта представляет собой процесс сравнения ее с выбранным аналогом, сенсорный образ которого хранится в памяти потребителя или дегустатора. При этом несоответствие впечатления, полученного от нового продукта, впечатлению, ожидаемому дегустаторами, обостряет их внимание к нему и неудовольствие от его опробования.

Присутствие структурообразователей оказывает неодинаковое влияние на сенсорное восприятие консистенции пищевых гелей и ее инструментальную оценку, кроме того, отмечается существенное их влияние на вкусоароматические свойства гелей [77].

1) связи с трудностями методологии получения и толкования органолептических данных проводится поиск инструментальных методов оценки консистенции.

Инструментально она может быть охарактеризована через структурно-механические свойства материала [42]. К последним в зависимости от характера приложенных внешних усилий и вызываемых ими деформаций относятся сдвиговые (проявляющиеся при воздействии касательных усилий), компрессионные (определяемые при воздействии нормальных усилий) и поверхностные (оцениваемые при сдвиге или отрыве продукта от твердой поверхности) свойства.

При изучении реальных продуктов их структурно-механические свойства рассматриваются не только комплексно, но и по наиболее характерным признакам, объективно отражающим внутренние связи.

Каждая группа свойств характеризуется множеством показателей: вязкостью, пределами текучести, периодами релаксации, модулями упругости, коэффициентами внешнего трения и т.п.

При оценке структурно-механических свойств в прикладных целях пищевой продукт допустимо рассматривать с макроскопической точки зрения, опуская происходящие межмолекулярные движения в телах.

Наиболее широко используются сдвиговые свойства материалов, на основании которых структурированные продукты можно классифицировать по величине отношения напряжения сдвига θ_c (Па) к произведению плотности продукта ρ ($\text{кг}/\text{м}^3$) на ускорение свободного падения g ($9,8 \text{ м}/\text{с}^2$), которое представляет собой меру способности вещества сохранять свою форму:

Состояние вещества	$\theta_c / (\rho \cdot g)$, м
Структурные жидкости	Менее 0,005
Пасты:	
жидкие	0,005-0,02
густые	0,005-0,02
Твердые тела	Более 0,15

Другими важнейшими сдвиговыми свойствами являются пластическая и эффективная вязкость в период релаксации; наибольшая вязкость неразрушенной

структуры и вязкость предельно разрушенной структуры; модули упругости сдвига и предельное напряжение сдвига; прочность структуры при упруго-хрупком или эластичном разрыве и при пластично-вязком разрушении.

Из компрессионных свойств определяют плотность, коэффициент бокового давления, коэффициент Пуассона, модули упругости.

Из поверхностных свойств особое место занимают такие структурно-механические характеристики, как адгезия (липкость) и коэффициент трения. Поверхностные свойства характеризуются усилием взаимодействия между поверхностями конструкционного материала и продуктом при нормальном отрыве или сдвиге. Адгезия (липкость) для большинства пищевых продуктов обуславливает величину усилия внешнего трения.

В явлениях адгезии участвует ряд механизмов на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Для измерения структурно-механических (реологических) параметров конструируют и применяют многочисленные приборы. Измеренные с помощью приборов величины, характеризующие консистенцию, выражают как в условных, так и в абсолютных единицах. Одними из первых стали использовать приборы с условными единицами измерения - пластометры и консистометры погружения и некоторые другие им подобные. По принципу действия они делятся на тендерометры

(измерители прочности на разрыв), пенетрометры (измерители глубины погружения), приборы для измельчения (измерение затрачиваемой энергии), приборы для измерения прочности на растяжение-сжатие, деформации.

Большая ценность современных научно обоснованных методов и приборов заключается в возможности получения результатов измерений в абсолютных единицах и в весьма высокой чувствительности приборов (эластовискозиметры, релаксометры и др.). Реологические методы и приборы измерений механических свойств структуры различных продуктов в абсолютных единицах имеют превосходство перед приборами, позволяющими измерять эти свойства, в условных единицах.

На современном этапе исследования структурированных продуктов их консистенцию оценивают с помощью широкого спектра методов и приборов. В послед-

нее время разрабатываются новые измерительные системы, например анализатор реакции на сжатие Стивенса (Stevens), сконструированный в Великобритании [71].

Для определения модуля сдвига, т.е. меры эластичности гелей (как для полностью сформировавшихся после застывания и выдержки, так и для находящихся в процессе гелеобразования) и пищевых паст используют коммерчески доступный реологический прибор - импульсный сдвигометр, работающий в широком интервале значений и с высокой степенью точности. При измерении модуля сдвига гель или дисперсия подвергаются минимальному механическому повреждению, что позволяет проводить наблюдение за пищевыми системами со слабой структурной связью [97].

На универсальном приборе инстрон производят объективные измерения параметров профиля консистенции.

Например, установлено, что большинство параметров консистенции сочных эмульсий зависят от температуры обработки. Математическое описание этой зависимости свидетельствует о том, что липкость, пластичность, резинистость и некоторые другие параметры имеют минимальные значения в "критическом" интервале температур, при котором наблюдаются важнейшие физико-химические изменения в Полках.

Увеличение доли белка и соответствующее снижение уровня воды в эмульсии при всех режимах температурной обработки приводят к росту параметров профиля консистенции [115].

С помощью инстрона исследована консистенция гелевых систем, таких как желатин, пектин, каррагенан, при этом измерены 18 реологических параметров, что позволяет дифференцировать изучаемые Образцы [78].

Новым методом изучения консистенции пищевых продуктов является электромиография - прямой метод измерения с помощью регистрирующих приборов мускульной активности, необходимой для разжевывания пищевых продуктов. Предполагается, что запись и последующий анализ данных электромиографии могут быть использованы для инструментального описания консистенции пищевых продуктов. В экспериментах с отводом электрического сигнала от главного жевательно-

го мускула демонстрируется связь данных электромиографии с величиной развиваемых при разжевывании пищи мускульных усилий. Методом электромиографии исследовали структуру гелей на основе желатина и каррагенана. Установлено, что воспринимаемые субъективно различия в консистенции этих гелей соответствуют графически представленным результатам электромиографии [70].

Увеличение эффективности исследований профиля консистенции пищевых продуктов достигается использованием ЭВМ для анализа кривых, получаемых с помощью приборов реологических измерений [73].

Имеются системы для анализа профиля консистенции с выходом на персональный компьютер. При этом предусмотрена программа для сглаживания получаемых кривых, что облегчает выбор точек на них для анализа.

Использование ЭВМ в этих целях обеспечивает высокую скорость проведения анализа и удобство накопления и хранения информации.

С целью применения результатов чисто физического определения консистенции необходима их идентификация с сенсорными ощущениями, для чего используют методы коррелирования. Корреляции между сенсорными и инструментальными методами определения консистента; носят обычно ассоциативный, косвенный характер и не отражают равенство, а часто даже и сходство взаимосвязей показателей, определяемых дегустаторами и соответствующими приборами.

К трудностям, стоящим на пути внедрения инструментальных методов оценки консистенции, следует отнести также различия в чувствительности приборов и осязательной способности человека. Например, было показано, что вязкость растворов камеди и карбоксиметил-целлюлозы, оцененная органолептически, с увеличением концентрации возрастала гораздо медленнее, чем определенная физическими методами.

При разработке моделей, адекватно описывающих соотношения между результатами инструментального анализа консистенции пищевых продуктов и чувственным их восприятием, требуется не только чисто статистический, но и психофизический подход.

В то же время во многих случаях обнаружены аналогии между данными при-

боров и результатами органолептического восприятия отдельных показателей консистенции, в частности для структурированных продуктов.

Такие сенсорные показатели консистенции пищевой продукции, как твердость (плотность), эластичность, упругость, разжевываемость, соотнесены с показателями инструментальными, основанными на пенетрации, разрезании или кручении образцов. Для реологических исследований материалов с мягкой консистенцией и значительной деформируемостью более пригодны методы, основанные на пенетрации и разрезании, а для материалов с упругой консистенцией — на кручении [89].

Структурно-механические свойства, определяемые с помощью реометра, в частности, степень удлинения волокон до их разрыва, являются достаточными показателями при разработке технологии имитированного мяса ракообразных из пастообразной крилевой массы [62].

Реологические исследования структурированного аналога крабовых конечностей из рыбного фарша показали, что когезионная способность и сопротивляемость сдвиговому разрушению имеют высокую корреляционную связь с результатами сенсорной оценки консистенции продукта, полученной путем его разжевывания [53].

Имеющиеся устройства для изучения реологических свойств продуктов используют при определении параметров, коррелирующих с ТАКИМ составляющим органолептической оценки консистенции, как нежность. С этой целью образец подвергают сжатию по синусоидальному закону с частотой и амплитудой, охватывающими диапазоны аналогичных воздействий при разжевывании пищи [113].

При работе с гелеобразными продуктами типа камабоко результат сенсорного определения единичного показателя консистенции - разжевываемости хорошо коррелирует с полученной на реометре сопротивляемостью разрушению [12].

Установлено, что реологическим тестом, определяющим связующую способность эмульгированных белков рыб при коагуляции, может служить прочность на разрыв [131].

Для определения коэффициента вязкости гелеобразных продуктов может быть использован метод, основанный на изменении температуры проволоки, ис-

пользуемой в качестве термосопротивления. Проволока имеет цилиндрическую форму, ее длина 100 мм, радиус 0,015 и 0,05 мм. Прибор градуирован по водным растворам метилцеллюлозы [106].

Для оценки степени устойчивости во времени и структуры пены (на примере пены яичного белка) предложено использовать визуализирующий сигнал ЯМР с измерением во времени его интенсивности и времени релаксации и проведением при измерении скрининга по горизонтали и вертикали исследуемого образца [104].

В пищевых продуктах с высоким и низким содержанием влаги имеются различия в структуре, что определяет разные механизмы их разрушения при разжевывании. В этой связи методы оценки хрусткости, основанные на сжатии образцов и применяемые для продуктов с низкой влажностью, неприемлемы для исследования хрусткости пищевых продуктов с высоким содержанием влаги. При реологических исследованиях последних используют приборы, механическое воздействие которых осуществляет прокалывание, сухих имитирует "прокусывание", а доминирующим является сдвиговое усилие [107].

Параметрами, характеризующими консистенцию продуктов с высокой влажностью, являются работа, проведенная при разрушении образца, скорость его разрушения и так называемый эквивалентный уровень производимого при разрушении звука. Эти параметры хорошо коррелируют с сенсорно регистрируемыми показателями консистенции высоковлажных продуктов твердостью (плотностью) и раскусываемостью [107]. В то же время прогнозирование хрусткости продуктов, проводимое методом прокусывания, для сухих продуктов дает более высокие результаты.

В экспериментальной практике оценки консистенции пищевых продуктов использованы акустические методы. Основанный на этих методах прибор позволяет наблюдать видеоимпульс экспоненциальной формы в жидких и твердых продуктах, фиксировать время распространения упругих волн на низких и высоких частотах, осуществлять индикацию интервала времени [19].

В другом случае записанные на магнитофонную ленту звуки, получаемые при раскусывании и разжевывании пищевых продуктов, подвергаются акустическому анализу, что позволяет провести объективную инструментальную оценку хруст-

кости и прогнозирование сенсорной оценки этого показателя.

Наиболее пригодной для прогнозирования сенсорной оценки является величина, представляющая собой произведение логарифма количества звуковых импульсов и средней амплитуды этих импульсов. Однако не обнаружено акустических параметров, которые коррелировали бы с тактильной, так называемой реальной хрусткостью, оцениваемой органолептически при раскусывании [81].

Инструментальные исследования консистенции показали, что ощущение хрусткости влажных хрустящих продуктов принципиально не отличается от ощущения хрусткости сухих и базируется на тех же слуховых сигналах [81].

Отмечается возможность оценки звука, возникающего при раскусывании и разжевывании, не только слуховым восприятием, но и тактильным ощущением в полости рта. При этом корреляция между инструментально регистрируемыми измерениями звука и тактильными ощущениями его низкая [128].

Инстрон, работающий в автоматизированном режиме в комплексе с мини-ЭВМ, позволяет значительно повысить скорость интерпретации данных о соотношении силы и деформации и обеспечивает удовлетворительную точность при определении наиболее трудного для интерпретации сенсорного параметра консистенции - способности к ломкости [65].

Структурированные продукты в большей мере, чем продукты с натуральной консистенцией, подвержены процессу старения. Контроль этого явления может быть осуществлен с помощью новейших приборов - биосенсоров, созданных благодаря развитию методов биотехнологии. В основу их действия положена специфичность, обусловленная комплементарностью фермент-субстрат или антитело-антиген. В биосенсоры, как в измерительные устройства, встроены биологические материалы: ферменты, нуклеиновые кислоты, антитела. В последнее время в качестве иммобилизованной части используют также микроорганизмы или растительные ткани. Чувствительные элементы биосенсоров комбинируют с различными формами электроники - полупроводниками, пьезокристаллами, электронами, оптическими волокнами, что обуславливает такие достоинства, как быстрота и простота анализе, чувствительность, селективность, воспроизводимость. Биосенсоры имеют незначитель-

ные размеры и дешевы, могут быть использованы в потоке для непрерывного автоматизированного контроля производства пищевых продуктов [67].

Необходимо дальнейшее изучение взаимосвязи единичных показателей консистенции, методов ее прогнозирования по минимальному количеству параметров.

Глава 2. СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИСАХАРИДЫ

Ассортимент полисахаридных структурообразователей обширен и постоянно пополняется благодаря поиску новых источников выделения, модификации известных гидроколлоидов физическими, химическими и ферментативными методами, культивированию микроорганизмом - продуцентов.

Все структурообразующие полисахариды имеют растительное, водорослевое или микробное происхождение, за исключением хитозана, промышленным источником которого являются ракообразные.

2.1. Полисахариды растительного происхождения

В зависимости от источника получения полисахариды растительного происхождения можно разделить на две группы: полисахариды из морских растений (агар-агар, агароид, каррагенаны, фуцелларан, альгинаты) и полисахариды из наземных растений (крахмалы, в том числе модифицированные, пектины, производные целлюлозы, галактоманнаны, камеди, мука из зерен тамаринда и др.).

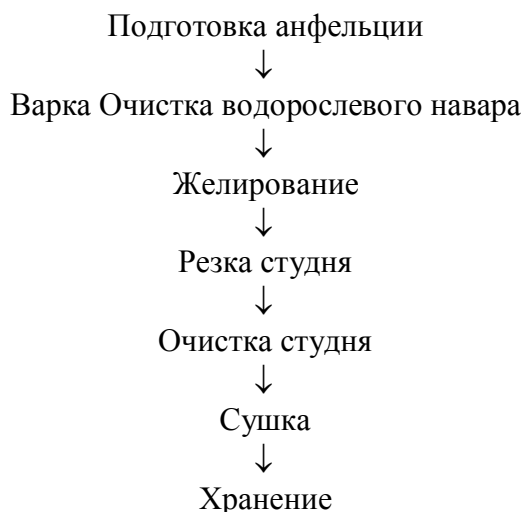
Агар-агар и агароид. Название этого полимера имеет малазийское происхождение и означает "желирующий продукт питания из водорослей" [124]. Основу агар-агара составляет агароза, молекула которой имеет чередующуюся структуру дисахарида, построенную из D- галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы, соединенных связями $\beta \rightarrow 1,4$ и $\alpha \rightarrow -1,3$ [84,94,109].

Агар состоит из смеси агароз, различающихся по степени полимерности; в их состав могут входить разные металлы (калий, натрий, кальций, магний) и присоединяться по месту функциональных групп. В зависимости от соотношения полимеров, вида металла значительно меняются свойства агар-агара. Например, при наличии в агарах одновалентных металлов повышается или понижается прочность студня, что

не отмечено в отношении двухвалентных металлов [26].

Дифракция рентгеновских лучей на волокнах показала, что структура агарозы представляет трехскладковые левосторонние двойные спирали [94].

В мировой практике наиболее важными источниками сырья для получения агара являются многочисленные виды красных водорослей - гелидиевых (*Gelidium*), грацилярии (*Gracilaria verrucosa* [Huds]), эухеумы (*Eucheuma*) и анфельтии (*Ahnfeltia tobuchiensis*). В отечественном производстве агар-агара в качестве сырья в основном используют дальневосточную и беломорскую анфельцию, в сухом остатке которых его содержится 12,6-32,6 и 20,2-28,05 соответственно. Содержание агар-агара в водоросли зависит от ее вида, района произрастания, сезона добычи и возраста. Получают агар-агар обычно тепловым методом по следующей технологической схеме:



Чистые водоросли замачивают в 0,2-0,55-ном известковом молоке для облегчения извлечения из них агара и ослабления окраски получаемых наваров. Агар-агар извлекают из водорослей при варке их в Кипящем растворе окиси кальция (рН не ниже 8). В зависимости от свойств сырья, конструкции варильников устанавливают продолжительность и кратность повторных варок, количество и концентрацию раствора окиси кальция, температуру. Полученный после варки водорослевой навар освобождают от механических загрязнений отстаиванием в течение 4-5 ч при температуре 80-85 С, а затем в горячем виде очищают на сепараторах или центрифугах с последующим охлаждением до образования студня в специальных аппаратах. Студень режут на пластины толщиной 5-6 мм или тонкие полоски и бруски, которые направ-

ляют на очистку от неагаровых и красящих веществ. Очистку студней осуществляют промывкой в воде или путем замораживания студня и оттаивания агарольда в естественных условиях. Промывают студень водой температурой 18-20°C 10-12-кратно, общая продолжительность промывки составляет 30-36 ч. По второму способу очистки при снижении температуры происходят вымораживание воды и концентрирование студня до образования коагеля и раствора, содержащего органические вещества и минеральные соли. При повышении температуры вода, образующаяся при таянии льда, вместе с неагаровыми веществами стекает с коагеля, в результате чего он становится чистым. Полученный коагель сушат в естественных условиях до содержания влаги не более 205.

Студень, полученный после промывки пресной водой, нагревают до полного растворения в воде, упаривают под вакуумом до содержания сухого агара 2,5-2,85 и сушат в распылительной или вальцовой сушилке до содержания влаги не более 18%. Выход агара из анфельции составляет в среднем 10% к массе сырья. Для получения агара особой очистки промытый студень плавят, охлаждают до температуры 55-60°C и при слабом перемешивании в него вводят суспензию карбоната кальция, массу дважды сепарируют и желируют. Студень измельчают и отжимают на прессе (при этом вместе с водой из него удаляются растворимые неагаровые примеси), сушат под вакуумом. При этом способе выход агара составляет 8% к массе анфельции [27].

Агар-агар растворим в воде, растворах солей и сахара, молоке при температуре выше 90°C; пределы растворимости 0-803?. Вязкость растворов низкая, оптимум pH 2,5-10 [126].

Растворы агара и гели совместимы с белками, несовместимы с водорастворимыми спиртами и кетонами [126].

Гелеобразование разных видов агаров происходит в интервале температур 30-42°C. Гели агар-агара имеют свободную сетчатую структуру, состоящую из длинных цепей макромолекул, удерживающихся вместе в ряде зон двухспиральных соединений [130]. Гели агар-агара термообратимы, хрупки, их прочность увеличивается с ростом концентрации полимера, а также pH среды и содержания сахара [126].

Эластичность геля 2%-ного раствора агарозы после добавления ионов щелочных металлов (Li, Na, K, Cd) в количестве 0-4,5 *моль/л* изменяется незначительно, так как щелочные металлы способствуют стабилизации спиральной структуры агарозы [109].

Нагревание агарового раствора, содержащего поваренную соль (0,2-1,83%), уменьшает прочность студня, способствует влагоотделению, повышает температуру застудневания. С увеличением продолжительности термообработки агарового раствора уменьшается прочность полученного из него студня. Нагрев раствора агара в присутствии кислоты также оказывает влияние на прочность студня. В частности, она резко уменьшается при pH ниже 3, хотя при pH более 4 проявляется ее устойчивость к кислотному разложению. При применении агара совместно с кислыми специями агаровый раствор и раствор кислых специй готовят отдельно. Рекомендуется их смешивать при температуре ниже 80°C [32].

Исследовано влияние желатина на процесс гелеобразования агарозы. Для этого готовили смесь геля из агарозы (2%) и желатина концентрацией 4-40% при pH 6,86. Установлено, что эластичность такого комбинированного геля зависит от концентрации желатина. В смеси при гелеобразовании агарозы и уменьшении концентрации желатина в основном проявляется влияние боковых цепочек молекул желатина, а при увеличении концентрации последнего в значительной степени - влияние сближения цепочек его молекул [109].

Основной характеристикой агара является способность к гелеобразованию, определяемая прочностью студня. Согласно требованиям стандартов к отечественному пищевому агару прочность его 0,853% студня, определенная на приборе Валента (в г) должна быть не менее: для высшего сорта 300, первого - 200, агара особой очистки - 400. Добавление сахара увеличивает прочность агарового геля. Так, прочность 0,85%-ного студня при добавлении 70% сахара возрастает для высшего сорта до 1600, первого - 1000 г. При повышении концентрации агара (от 1 до 5%) реологические параметры гелей возрастают [80].

Другой важной характеристикой агар-агара является температура застудневания раствора и плавления студня. Первая температура для 0,85%-ного раствора

агар-агара должна быть не ниже 30°C, вторая для студня такой же концентрации - не выше 80°C. Температура плавления агар-агара зависит от его вида и концентрации. Например, студень из агар-агара торговой марки S-7 (японская классификация) плавится при 84°C, в то время как агар марки М-13 имеет температуру плавления 93°C при одной и той же концентрации 0,4%. Для всех видов агар-агаров характерна закономерность: с увеличением температуры плавления возрастает концентрация агар-агара [54].

И литературе имеются противоречивые сведения относительно пищевой ценности агар-агара. Так, согласно данным японских исследователей, галактоза, из которой состоит агар-агар, не расщепляется ферментами организма человека, поэтому он является неусвояемым и некалорийным пищевым продуктом [57]. В то же время Росивал отмечает, что организмом человека усваивается до 1/3 агар-агара [39]. По-видимому, вопрос пищевой ценности агар-агара требует дальнейшего уточнения.

С гигиенической точки зрения агар-агар безвреден и во всех странах допускается его использование в пищевых целях.

Согласно кодексу питания ФАО/ВОЗ агар-агар имеет статус *food-additive* добавки, для которой допустимая суточная доза не оговаривается, что означает отсутствие ограничений для его пищевого использования [111]. При производстве разнообразных продуктов питания агар-агар применяется в количестве 0,07-1,40%.

Мировое потребление агар-агара в 1986 г. составило 6000 г и ежегодно увеличивается на 2-3% [126].

В настоящее время в Японии производится более 100 видов агар-агара, имеющих специфические свойства [31]. Его рекомендуется использовать в качестве загустителя при производстве эмульсионных продуктов, кремов, заливок; студнеобразователя - в кондитерской промышленности и кулинарном производстве, фармацевтической и микробиологической промышленности.

Другим структурообразующим биополимером, основу которого составляет агароза, является агароид.

И молекулу агароида входят сульфокислых групп 22-40%, а карбоксильных -

3-5% [28], а в молекулу агар-агара 2-5 и 20-25% соответственно. Различия в структуре полимеров определяют и разную гелеобразующую способность, которая у агароида выражена в 2-3 раза слабее. Агароид, кроме того, имеет более низкие температуры плавления и застудневания, меньшую химическую устойчивость [26]. Сырьем для получения агароида служит черноморская филлофора (*Phyllophora nervosa*), в состав которой он входит в количестве 20-25% [27].

Технологическая схема получения агароида напоминает схему получения агар-агара. Однако режимы проведения технологических операций имеют существенные различия [26]. При подготовке филлофоры к варке ее замачивают в 0,05%-ном растворе гидроокиси калия в течение 1 ч при гидромодуле 1:9. Варят водоросль в воде с применением многократной экстракции по принципу противотока (гидромодуль 1:9). Общая продолжительность варки одной порции водоросли около 46 ч. Полученные водорослевые отвары очищают с помощью активированного угля и фильтруют на фильтр-прессах. Сушат агароид до влажности не более 18%. Согласно требованиям стандарта 2,5%-ный раствор агароида должен иметь температуру застудневания не ниже 20°C, плавления студня - не ниже 50°C, прочность студня по Валента не менее 180 г. Агароид используют в качестве загустителя и студнеобразователя.

Одесским отделением АзчерНИРО предложена новая технология обработки филлофоры, позволяющая получать структурообразователь (филлофорин), проявляющий большую гелеобразующую способность, чем агароид. Технология производства филлофорина включает обработку водоросли раствором щелочи при температуре 80- 85°C, промывку, экстрагирование филлофорина водой с добавлением кислоты, фильтрацию экстракта и его сушку. Прочность водного студня, содержащего 2,5% филлофорина, по Валента находится в пределах 300-500 г.

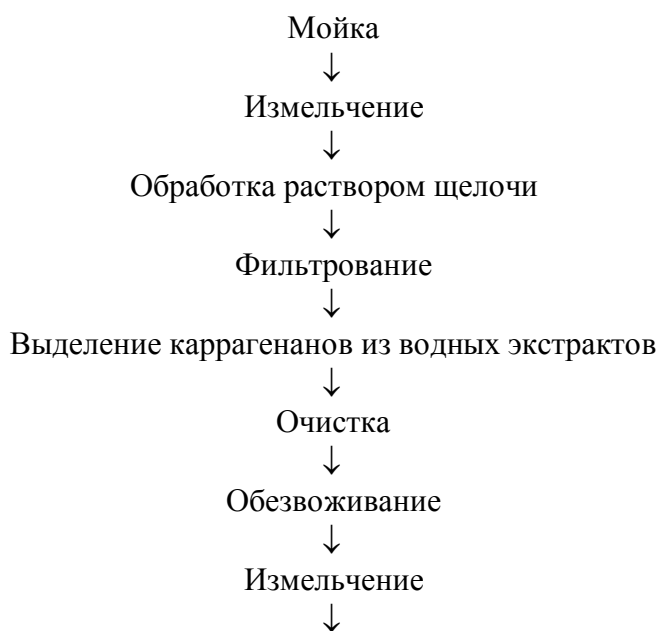
Каррагенаны. Название этих полимеров происходит от названия ирландского приморского города Каррик. Иногда их также называют ирландским мхом [124]. Они входят в состав красных водорослей и имеют некоторую гетерогенность структуры. Можно выделить различные типы идеальных каррагенанов, обозначаемых греческими буквами "лямбда", "кси", "каппа", "йота", "мю" и "ню" [103].

В действительности не существует полимеров, отвечающих данным формулам, так как в макромолекуле одного типа всегда есть несколько димеров другого. Например, в фракциях каппа и йота всегда встречаются димеры, соответствующие фракциям мю и ню, которые являются их биологическими предшественниками. В этой связи более точным определением каррагенанов является следующее: каррагенаны - это полимеры, состоящие из сульфатированных в различной степени звеньев галактозы и сульфатированных или нет звеньев 3,6 ангидрогалактозы, поочередно соединенных 1-3 и 1-4 связями. Сложные сульфатные эфиры могут содержать катионы натрия, калия, кальция, магния.

Фракционировать каррагенаны можно путем растворения в водных растворах хлорида калия. Каррагенаны могут быть выделены из следующих видов водорослей: *Furcellaria*, *Chondrus*, *Gigartina*, *Hypnea*, *Hyllophora*, *Gymnogongrus*, *Ahnfeltia*, *Euchenma*, *Meristotheca* и др. Наиболее широко в качестве сырья для производства каррагенанов используют *Gigartina*, *Chondrus*, *Euchenma* [28,39,103].

Вид водоросли влияет на тип получаемого из нее каррагенана. Например, *Gigartina adicularis* содержит в основном сгущающую фракцию лямбда и немного кси, а такие водоросли, как *Gigartina stellata* и *Chondrus crispus*, растущие у скалистых берегов Северной Атлантики, содержат все фракции каррагенанов. В водорослях хондрус содержание каррагенана достигает 50% сухого вещества [28].

Технологическая схема производства каррагенанов представлена ниже [103].



От водорослей, поступивших на обработку, отделяют посторонние примеси (ракушки), тщательно моют, измельчают и направляют на обработку щелочью. Температура и концентрация последней зависят от того, какой каррагенан необходимо получить. Например, для производства загустителей применяют умеренную температуру и небольшое количество щелочи, студнеобразующих - высокую температуру и большое количество щелочи, способствующих образованию фракций каппа и йота.

При щелочной обработке в раствор, помимо каррагенанов, переходят минеральные соли, некоторые пигменты. В нерастворимую фракцию входят гемицеллюлоза и большая часть протеинов, которые удаляют из раствора с помощью фильтрации. Чаще всего каррагенаны выделяют из экстрактов путем осаждения в растворе хлористого калия или спирта. По первому способу выделяют студнеобразующую фракцию каппа, которую потом с целью очистки замораживают в растворе хлористого кальция и прессуют с целью удаления солевого раствора. По второму способу экстракт выливают в изопропаноловый спирт, в котором каррагенан выпадает в осадок в виде волокон. После прессования осадок сушат в вакууме. Если осадок при прессовании хорошо удерживает воду, к нему добавляют небольшое количество хлористого кальция. Каррагенан сушат до содержания влаги не более 10%, затем измельчают до частичек диаметром 200-300 мк.

Каррагенаны растворяются в воде с образованием вязких растворов. Скорость растворения зависит от фракционного состава каррагенанов и температуры. Лямбда-каррагенан, содержащий три сложных сульфатных эфира в двух углеводных звеньях, растворяется при комнатной температуре и является наиболее гидрофильным. Каппа-каррагенан, содержащий один сложный сульфатный эфир, расположенный в цикле галоктопиранозы в положении 4, является менее гидрофильным и растворяется при повышенных температурах. Йота-каррагенан с двумя сложными сульфатными эфирами в двух углеводных цепях занимает промежуточное положение [103].

Каррагенаны несовместимы с водорастворимыми спиртами, кетонами, высо-

комолекулярными соединениями, макромолекулы которых катионного типа [126].

Дифракция рентгеновских лучей на волокнах йота и каппа - каррагенанов показала, что их структуры представляют собой трехскладковые правосторонние двойные спирали. Агрегация этих двойных спиральных упорядоченных конформаций в водных системах зависит от таких факторов, как содержание сульфата в каррагенане, ионной силы и типа катиона. Формирование геля идет при таких условиях, при которых может происходить агрегация двойных спиралей [94].

При охлаждении растворов каррагенана вследствие межмолекулярного взаимодействия образуются упорядоченные конформации в виде "доменных" спиралей, которые при нагревании переходят обратно в состояние "случайной" спирали. Из доменных спиралей при дальнейшем охлаждении формируются агрегированные домены, представляющие в совокупности трехмерную ячеистую структуру геля. Ионы щелочных металлов ускоряют формирование структуры геля.

Структурообразующие свойства каррагенанов, также как и растворимость в воде, зависят от их фракционного состава. Например, очень гидрофильный лямбда-каррагенан, макромолекулы которого могут находиться друг от друга на значительном расстоянии, препятствующем образованию связей, является только загустителем. Макромолекулы каппа и йота-каррагенанов, растворяющиеся при повышенных температурах, во время охлаждения образуют зоны сцепления, характерные структурной сетке геля. Это говорит о том, что они проявляют свойства студнеобразователей.

Поскольку каппа-каррагенан несет меньший отрицательный заряд по сравнению с йота-каррагенаном, он показывает большую степень агрегации двойных спиралей и, следовательно, его гели являются более прочными и непрозрачными [94].

Все гели каррагенанов являются термообратимыми, причем температура плавления всегда отличается на несколько градусов от температуры застудневания. Кроме того, на гелеобразующие свойства каррагенанов большое влияние оказывают электролиты. Ионы металлов способствуют формированию структуры геля. Соли калия являются наиболее активными в этом отношении. В частности, почти в 10 раз увеличивается эластичность 2%-ного геля каппа каррагенана, после добавления

хлористого калия в количестве 0,3 моля на 1 л. Такое увеличение эластичности в присутствии ионов щелочных металлов объясняется экранированием радикалов кислоты в молекулах каррагенана [109].

Ионы кальция также влияют на гелеобразующие свойства каррагенанов, но их действие более заметно на фракции йота. Каррагенаны Обладают оригинальным свойством стабилизировать мицеллы казеина, что обеспечивает возможность их применения в молочной промышленности. Обусловлено это способностью каррагенанов образовывать связи с казеином за счет электростатического взаимодействия в присутствии ионов калия и кальция [103].

Гелеобразующие свойства каррагенанов можно регулировать, комбинируя их фракции или добавляя другие гидроколлоиды. Так, совместное применение каппа и йота-каррагенанов делает возможным получение прочных, но недостаточно эластичных гелей. Добавка к каррагенану камеди рожкового дерева увеличивает усилие деформации геля, не изменяя других его показателей [49].

Каррагенаны не расщепляются ферментами в желудочно-кишечном тракте и могут применяться в области производства энергоредуцированных продуктов [124].

Каррагенаны, используемые в пищевой промышленности как структурообразующие добавки, следует отличать от деградированных каррагенанов, служащих в фармакологии активными элементами. Различия между этими двумя видами каррагенанов заключаются в том, что пищевые каррагенаны имеют большую молекулярную массу, а их растворы являются высоковязкими. Так, по спецификации ФАО-ВОЗ вязкость каррагенанов, предназначенных для использования в пищевой промышленности, должна быть не менее 0,005 Па·с. Условия определения вязкости растворов следующие: 1,5%-ный раствор, температура 75°C, применение вискозиметра Брукфильда (скорость вращения ротора 0,5 с⁻¹). Что касается фармакологического каррагенана, то для получения вязкости 0,002 Па·с требуется концентрация его раствора не менее 5% [103]. У каррагенанов, применяемых в пищевой промышленности, микромолекулярная масса составляет около 1*10⁶. Такие высокомолекулярные вещества не усваиваются организмом и не травмируют стенки кишечника. А фракции деструктурированного каррагенана, попадая в организм в больших количе-

ствах (до 5 г на 1 кг массы тела), вызывают поражения слизистой оболочки кишечника с образованием абсцессов [23]. Поэтому при производстве пищевых каррагенов следует применять их очистку от низкомолекулярных фракций, учитывая при этом, что нагревание в кислой среде способствует расщеплению высокомолекулярных каррагенов на низкомолекулярные.

Экспертный комитет по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ установил для каррагенов "пищевой статус", обозначаемый в Кодексе заглавной буквой "А" и допустимую суточную дозу 0-75 г на 1 кг массы тела [111].

Используют каррагены в качестве загустителей и студнеобразователей в количестве 0,01-3,00%.

Мировое потребление каррагенов в 1986 г. составило 14000 г и увеличивается на 2-3% в год.

Фурцелларан, или датский агар - это полисахарид, выделяемый из красных водорослей (*Furcellaria fastigiata*) и имеющий общие свойства с каррагеном [124]. В его молекуле присутствует эфирно-связанная серная кислота, в количестве одной сульфидной группы на три-четыре галактозных остатка. Молекулярная масса 20000-80000. Структурная формула фурцелларана аналогична формуле каррагена. Хотя в отличие от последнего фурцелларан содержит меньше серы, ему характерны все свойства, присущие каррагенам. Экспертным комитетом ФАО/ВОЗ определена допустимая доза фурцелларана, которая составляет до 75 мг на 1 кг массы тела [23, 111]. Согласно требованиям выпускаемый у нас в стране фурцелларан (высшего сорта) должен иметь влажность и зольность не более 18 и 14% соответственно. Показатели физических свойств студней и растворов, содержащих 2,5% сухого фурцелларана, должны быть следующими: температура плавления не ниже 65°C, застудневания не ниже 23°C, прочность студня по Валента не менее 350 г.

Фурцелларан применяется при производстве ароматизированных молочных напитков, пудингов, желе [91].

Пектины. Пектиновые вещества - это природные компоненты, содержащиеся во всех фруктах и овощах. Главное место их нахождения - клеточные оболочки и срединные пластинки растений, в которых они исполняют функцию

структурообразующего материала, а также являются регуляторами водного баланса. Выполняя роль цементирующего материала, они оказывают тем самым влияние на консистенцию пищевых продуктов.

Пектиновые вещества представлены протопектинами, пектиновыми кислотами и пектином. Протопектин - нерастворимое в воде природное вещество, содержащееся в растительных тканях; при гидролизе дает пектин или пектиновые кислоты. Пектиновые кислоты - вещества, образованные из коллоидных полигалактуроновых кислот, совершенно свободных от метоксильных групп или содержащих их в таком Количестве, что не образуют студней ни с сахаром и кислотой, ни с ионами металлов. Пектин образуется при гидролизе протопектина и является линейным полимером, в котором карбоксильные группы частично заменены метанолом. Молекулярная масса пектинов колеблется в пределах 25000-30000 [85]. У низкометожильных пектинов большая часть мономерных единиц содержится в виде неэтерифицированной свободной D-галактуроновой кислоты, которая структурно напоминает гулуоновую кислоту [110].

В плодах пектиновые вещества присутствуют в растворимой и нерастворимой формах. В свежих яблоках протопектин преобладает над растворимым пектином и составляет 52-973? общего их количества. Содержание пектина в яблоках в зависимости от сорта находится в пределах 0,42-1,08%. При хранении яблок соотношение фракции пектиновых веществ изменяется, а общее содержание их уменьшается, Содержание пектиновых веществ в яблоках в зависимости от сорта составляет 0,50-1,36%, алыче - 0,68-1,41, сливе - 0,61-1,44, абрикосах -0,56-0,77%. Высоким содержанием пектиновых веществ отличается черная смородина - 0,84-1,68%. Технологическая обработка (замораживание, измельчение и др.) ведет к уменьшению содержания пектинов в плодах и овощах [22].

В промышленности пектины выделяют из сырья, экстрагируя их кислотами или щелочами, а также методом ферментативного расщепления. Традиционные виды сырья для производства пектина – это кожура цитрусовых, яблочные выжимки, свекловичный жом. Для Средней Азии перспективным сырьем может служить створка хлопковой коробочки [4].

Традиционная технология получения пектина включает следующие операции:



На качество пектина оказывает существенное влияние концентрация гидролизующего агента, температура, продолжительность гидролиза. Так, при повышении температуры (более 80-85°C) может проявляться термическая деградация пектиновых веществ. Кроме того, при повышении температуры в процессе кислотного гидролиза понижается степень этерификации. Это связано с тем, что гидролиз протопектина и гидролиз водорастворимых макромолекул пектина по 1,4-гликозид-ным связям и омыление метальных групп протекают одновременно. Скорости этих реакций с увеличением температуры возрастают, что приводит к образованию низкоэтерифицированных пектинов.

Оптимальные параметры получения высокоэтерифицированного пектина (степень этерификации 80,6%) из яблочных выжимок: концентрация соляной кислоты 0,2%, температура 70°C, продолжительность гидролиза 1,5 ч, соотношение твердой и жидкой фаз 1:5.

Для получения низкоэтерифицированного (36,8%) пектина концентрация соляной кислоты должна быть 0,4%, температура 80-85°C, продолжительность обработки - 3 ч, соотношение твердой и жидкой фаз 1:5 [17].

Имеются сведения, что низкометоксилированные пектины также производятся из натуральных высокометоксилированных пектинов путем омыления, понижающего уровень метиловой этерификации приблизительно с 70 до 30% [94].

Получение пектина из створки хлопковой коробочки предусматривает дополнительные операции по очистке створки от полифенолов и утилизации отходов

производства путем превращения органических примесей в удобрение (биогу́мус), а хлопкового жома - в белково-витаминизированный корм.

Физико-химические показатели пектина хлопковой створки следующие: влажность 10-12%, количество ацетильных групп 0,25%, степень этерификации 50-56%, молекулярная масса 40000-50000, прочность 2% - ного стандартного студня по Валента 450-600 Г, рН 1%-ного раствора пектина 3,0-3,6.

Министерство здравоохранения Российской Федерации разрешило пищевое использование данного пектина [4].

Свекловичный пектин быстро набухает (13 *мин*) в подогретом до НОТ растворе уксусной кислоты и мясо-костном бульоне. При 20°C время набухания пектина в этих же средах составляет 45 *мин* [23].

Пектины растворимы в воде (холодной и горячей), молоке, растворах сахара в пределах 30-80% и нерастворимы в солевых растворах.

Для высокометоксилированного пектина растворимость возрастает с уменьшением молекулярной массы, увеличением беспорядочности расположения групп COOH , уменьшением количества сахара и ионов кальция. Для низкометоксилированного пектина растворимость усиливается с уменьшением количества сахара и концентрации ионов кальция.

Вязкость растворов пектинов низкая, оптимум рН 2,5-5,5 [126]. Исследовано влияние свободных карбоксильных и метоксильных групп в пектине на реакционную способность его по отношению к двухвалентному металлу.

Установлено, что способность пектина образовывать комплексы зависит от количества метоксильных групп: чем их меньше, тем лучше идет комплексообразование [23].

Условия образования гелей для высокометоксилированного пектина: рН ниже 4 и концентрация растворенного вещества, прежде всего сахара, 55-80%. Низкометоксилированный пектин образует гель в присутствии ионов кальция (10-70 *мг* на 1 *кг* пектина) и при температуре ниже температуры застудневания. Гели высокометоксилированного пектина устойчивые, нетермообратимые. Гели низкометоксилированного пектина устойчивые, хрупкие, причем хрупкость увеличивается с рос-

том концентрации ионов кальция и уменьшением сахара.

Кроме того, они термообратимы. Прочность гелей возрастает с увеличением концентрации и молекулярной массы полимеров, а в случае низкометоксилированного пектина - ионов кальция [23].

Формирование гелей низкометоксилированных пектинов, как и альгинатных гелей, идет в соответствии с моделью "яичной коробки". Фрагменты Д-галактуроновой кислоты соединены гликозидными связями в нитеобразные гигантские молекулы. Цепи макромолекул имеют поры или полости, размеры которых соответствуют полному радиусу ионов кальция. Гелеобразование идет интенсивно при заполнении пор ионами кальция.

Как было сказано выше, высокометоксилированные пектины проявляют меньшее сродство к кальцию, они образуют гель в условиях низкого рН и невысокой активности воды. Образование геля высокометоксилированных пектинов происходит при концентрации сахара 65% и выше. При низкой активности воды взаимодействие полимер-вода уменьшается и более предпочтительным является объединение полимера цепь-цепь. Тем не менее, такого взаимодействия полимерных цепей недостаточно для образования геля, так как имеются силы отталкивания между отрицательно заряженными молекулами пектина. Это преодолевается посредством уменьшения рН до величин менее 4,0 за счет сдерживания ионизации карбоксильных функциональных групп. Предположительно формирование пектиновых гелей с малой водной активностью происходит через агрегаты из упорядоченных ленточных конформаций различного размера [94].

Гели пектинов несовместимы с водорастворимыми спиртами, кетонами, полимерами, состоящими из катионных макромолекул. Они совместимы с белками и анионными полисахаридами. Миоглобин и бычий сывороточный альбумин способствуют желированию низкометоксильного пектина. Что касается взаимодействия с полисахаридами, то добавление низкометоксильного пектина к каппа-каррагенану не оказывает какого-либо влияния на предел прочности или модуль поперечной упругости полученного геля, но дает (по сенсорным оценкам) более мягкие и вкусные гели [ПО].

Известно совместное использование метилцеллюлозы и пектина для придания требуемых структурных свойств продукту (рыбное суфле) [44].

Отрицательного воздействия на организм человека пектины не оказывают, расщепляясь и перевариваясь на 90% [39].

Наличие в молекуле пектина свободных карбоксильных групп придает ему способность препятствовать развитию свинцового отравления, выводить из организма ртуть, т.е. выполнять роль безвредного профилактического средства [23].

Ограничения в отношении допустимых дозировок при использовании пектинов в пищевых целях отсутствуют [111].

Пектин может образовывать желе с кальцием молока, а значит, применяться при приготовлении десертов; кроме того, его используют в производстве джемов, желе, начинок, сладостей [124]. Пектин из хлопковой створки рекомендовано использовать для производства мармеладно-пастильных кондитерских изделий, глазурирования овощных и фруктовых цукатов, а также стабилизации (в отношении расслаивания) безалкогольных напитков [5].

Благодаря наличию ценных питательных и лечебных свойств пектин используется главным образом в качестве загустителя и студнеобразователя. Добавление пектина при хлебопечении ведет к замедлению процесса "старения" хлеба, а при производстве соусов и десертов пектин играет роль эмульгатора [84].

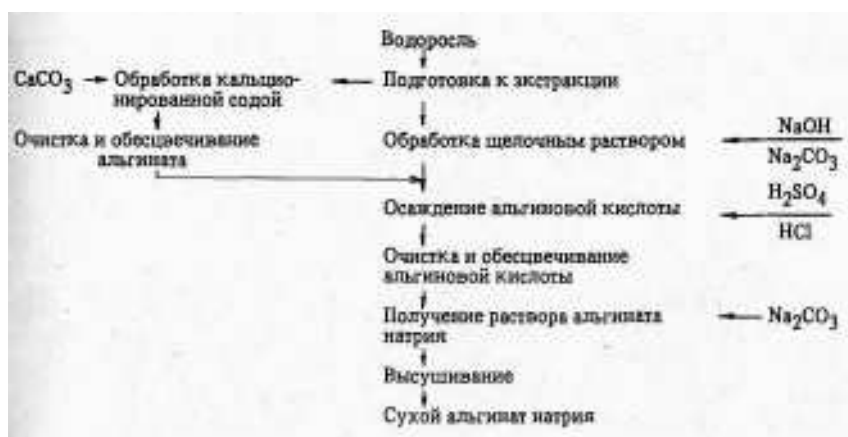
Свекловичный пектин в количестве 0,67% входит в состав соусов, в том числе майонеза, получивших высокую органолептическую оценку. Рекомендовано при их изготовлении пектин вводить просеянным, тонкой струей при непрерывном перемешивании. Разработаны рецептуры блюд, напитков, соусов и консервов с добавлением свекловичного пектина [84].

Альгинаты. Для придания продуктам структуры, которая соответствовала бы требуемым реологическим характеристикам и консистенции применяют часто альгинат натрия - производное альгиновой кислоты. Также в пищевой технологии находят применение альгинаты калия, кальция и аммония [112].

Альгиновые кислоты - это смеси линейных полимеров, состоящие из 1,4- β -D-маннуроновой кислоты и 1,4- α -L-галуроновой кислоты, которые содержат гомопо-

лимерные последовательности D-маннуро-ната и L-галуроната вместе с областями, в которых эти два сахара чередуются. Альгиновые кислоты входят в состав бурых водорослей в количестве от 8 до 37%. Например, в сухом веществе японской ламинарии их содержится от 18,2 до 28,7% в зависимости от района и стадии развития водорослей [27]. Больше всего альгиновых кислот в слоевищах двухлетней водоросли.

Альгиновые кислоты из водорослей извлекают либо осаждением из щелочных растворов альгинатов, либо выделением из альгината кальция.



Для получения раствора альгината натрия альгиновую кислоту смешивают с углекислым натрием. Вследствие нейтрализации карбоксильных групп альгиновой кислоты образуются альгинаты. Полученный вязкий раствор альгината натрия высушивают до воздушно-сухого состояния.

Пищевой альгинат натрия представляет собой пластинки неправильной формы или порошок от светло-коричневого до темно-коричневого цвета. Согласно требованиям Технических условий он должен иметь (в %) влажность не более 18; зольность не более 29; содержать солей не более 4,5; веществ, не растворимых в горячей воде, не более 0,5. Выход альгината натрия из сухой двухлетней ламинарии японской составляет 20-25%, молекулярная масса 120-200 тыс. ед. [27].

Альгинаты калия, натрия и аммония растворимы в холодной и горячей воде, альгинат кальция нерастворим при нейтральном pH. Альгинаты не растворимы в солевых растворах, но растворяются в горячих растворах сахара.

Растворы альгината имеют низкую вязкость при pH выше 5,5 и высокую - при pH ниже 5,5. Пределы растворимости альгинатов 0-80% [126].

Образование геля альгината происходит при pH ниже 4 или в присутствии ионов Ca^{+2} в количестве 20-70 мг/мл альгината. Кислотный альгинатный гель мягкий, устойчивый и тиксотропный. Кальциевый гель сильно ломкий, термонеобратимый. Прочность геля увеличивается с ростом концентрации Ca^{+2} и при pH ниже 3,6.

Механизм образования альгинатных гелей включает совместное связывание ионов кальция между расположенными в одну линию лентами полигалуроната, т.е. известная модель "яичной коробочки". Цепи макромолекул, упакованные в такой конфигурации, имеют поры или полости, соответствующие размеру ионного радиуса Ca^{+2} . Гелеобразование идет интенсивно при заполнении пор ионами кальция.

Известно несколько способов образования альгинатного геля: применение непосредственно солей кальция как неорганических, так и органических, включая альгинат кальция; использование производных соединений; сбраживание молочной кислоты; применение морской воды и др. [90].

Непосредственное применение солей кальция заключается в обработке 1-3%-ного водного раствора альгината натрия неорганическими или органическими соединениями кальция, которые могут быть в виде растворов или твердых веществ. В качестве солей кальция при меняют хлорид кальция, сульфат кальция, уксуснокислый кальций или глюконат кальция. Суть процесса состоит в том, что в раствор солей кальция впрыскивают по каплям раствор альгината натрия, в результате чего образуется гель в виде шариков.

По другому способу на поверхность пластиковой ленты наносят слой альгината натрия, который затем опускают в раствор соли кальция, после чего получают слой, не растворимый в воде. Если соли кальция добавлять непосредственно в раствор альгината натрия, то происходит быстрое образование геля и очень сложно получить его однородным. Однако если использовать зернообразные соединения лимоннокислого кальция, можно избежать вышеуказанного недостатка и задавать определенную форму и регулировать время получения геля [90].

При использовании производных соединений, как правило, применяют сульфит кальция. Раствор альгината натрия смешивают с измельченным до состояния пудры сульфитом кальция и хорошо перемешивают (растворимость при 18°C 0,0043

г/100 мл). Реакция протекает медленно, за 24 ч не появляются видимых ее признаков. После того, как раствор станет однородным, необходимо добавить в небольшом количестве перекись водорода. Тогда сульфит кальция дает серную кислоту, непосредственно вступающую в реакцию с альгинатом натрия. Кроме того, сульфит кальция под действием кислорода переходит в сульфат кальция, который также может превращаться в гель альгината кальция.

Способ молочнокислого брожения при обычных условиях дает устойчивый гель. Однако из-за длительности процесса брожения этот способ требует значительного времени. Кроме того, в течение реакции повышается вязкость, поэтому с течением времени при образовании геля падает скорость реакции. С другой стороны, при этом способе происходит образование углекислого газа, снижающего прочность геля. Для осуществления данного процесса в раствор альгината натрия добавляют сахара, карбонат кальция и молочнокислые бактерии; создают необходимые температурные условия. Образующаяся в результате брожения молочная кислота вступает в реакцию с карбонатом кальция, в результате чего образуются молочнокислый кальций и углекислый газ. В начальный период реакции углекислый газ растворяется в растворе, а молочнокислый кальций реагирует с альгинатом натрия, при этом образуется гель альгината кальция. Данный способ, хотя и дает гель невысокой прочности, является одним из самых безопасных для здоровья человека [90].

Способ использования морской воды предусматривает приготовление из ламинарии водного раствора, содержащего альгинат натрия, который помещают в морскую воду. Обработка морской водой при отсутствии ветра и волн продолжается от недели до месяца, после чего получают гель высокого качества.

Представляется, что данная технология перспективна в отношении решения проблемы, связанной с попаданием морской воды в пищевой продукт.

Альгинатные гели устойчивы к действию как низких, так и высоких температур, что выгодно отличает их от гелей агар-агара, желатина, каррагенана и др. Они совместимы с белками (желатином) и полисахаридами (агар-агаром) [90], несовместимы с водорастворимыми спиртами, кетонами, арабик-клейковиной [126]. При добавлении молочных продуктов в гели альгиновой кислоты значительно увеличива-

ется их стойкость по отношению к хелатам. В гели альгината натрия из молочных продуктов можно добавлять различные пищевые добавки, при этом повышается стойкость вкуса, запаха, цвета. Такие смеси легко поддаются термической обработке в условиях высокого давления, не теряют свойств при хранении [91].

Реологические свойства геля можно изменить в желаемом направлении путем "сшивания" структуры полисахарида, например, с помощью ферментов.

Как было показано выше, образование альгинатного геля включает выстраивание в линию и упорядоченное связывание блоков галуруно-вой кислоты.

Использование фермента маннуронан - с-5-эпимеразы преобразует D-маннуроновою кислоту в L-галуруновою кислоту на молекулярном уровне (при pH 7 в присутствии ионов кальция). В результате в альгинате происходит значительное увеличение содержания галуруновой кислоты и возрастает прочность геля (табл. 3) [94].

Таблица 3. Свойства модифицированных альгинатов

Образец	Содержание галуруновой кислоты, %	Прочность геля, Н · см ⁻²
Природная <i>M.pyrifera</i>	39	4,9
Модифицированная <i>M.pyrifera</i>	62	6,8
Природная <i>L.digitata</i>	41	4,0
Модифицированная <i>L.digitata</i>	62	9,2

Альгинат натрия при растворении в воде снижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз, т.е. проявляет свойство ПАВ, что предполагает возможность его использование в качестве эмульгатора [14].

Исследование эмульгирующей способности альгината натрия показало, что наибольшей прочностью обладают межфазные слои при pH среды 5, когда создаются наиболее подходящие условия для конформационных изменений макромолекул альгината и их взаимодействия. Однако наиболее прочные адсорбционные слои получены при совместном действии эмульгаторов альгината натрия и желатина в концентрациях 0,4 и 1,6% соответственно [40].

Альгинаты не усваиваются организмом человека, но способствуют выводу тяжелых металлов и некоторых других веществ.

Согласно данным экспертного комитета по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ альгиновая кислота, альгинат натрия, альгинат кальция и Пропиленгликоль-альгинаты имеют статус пищевой добавки и суточные допустимые дозы для первых трех биополимеров составляют 0-50 мг/кг, для пропиленгликольальгината - 0-25 мг/кг [111].

Мировое потребление альгинатов в 1986 г. составило 19000 т и увеличивается ежегодно на 2-3% [91, 126]. Максимальный объем производства альгиновой кислоты и ее соединений приходится на США - 6000 т в 1986 г. В Японии также отмечается большой объем производства альгиновой кислоты и ее производных. В последние годы альгинаты стали вытесняться другими полисахаридными структурообразователями, такими как ксантан, гуар, каррагенаны [91].

Альгинаты применяются в пищевой технологии как студнеобразователи и стабилизаторы в количестве 0,004-7,000% [91,126].

В США и Японии альгинаты используют в производстве мороженого для регулирования процесса кристаллизации, создания равномерной структуры и замедления таяния; в производстве кондитерских изделий, паст, пудингов для регулирования структуры, в соусах, заливках для получения гладкой, приятной на вкус, нераспадающейся на фрикции эмульсии; в сбитых кремах для предотвращения выделения воды при замораживании; в производстве пива для контроля пенообразования в заданных пределах.

Крахмал. Среди природных полимеров в пищевой технологии самыми дешевыми и доступными являются крахмалы. Крахмал - полимер глюкозы с большинством связей между группами, примыкающими к 1-му и 4-му углеродным атомам. При этом образуется линейный полимер амилоза, которая имеет мало или вовсе не имеет боковых цепей (в основном связи 1,4) и разветвленный полимер амилопектин с боковыми цепями, образованными по 10-му и 6-му атомам углерода [31]. Соотношение между амилозой и амилопектином колеблется в пределах от 1:1,5 до 1:4,5 [30].

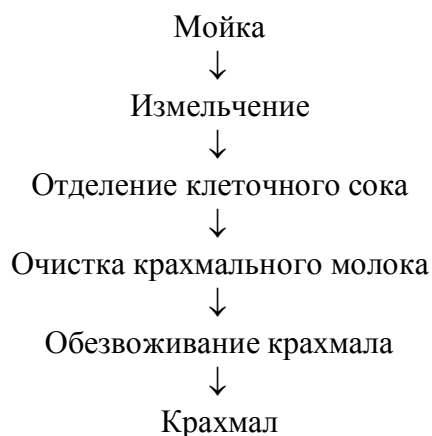
Сырьем для получения крахмалов являются картофель, кукуруза, пшеница, тапиока, рис и другие растения. Содержание крахмала зависит от вида сырья. Например, в пшеничной муке его содержится около 70% кукурузной - 85% [30].

Крахмалы могут различаться не только соотношением содержания амилозы и амилопектина, но и средней молекулярной массой в целом и распределением молекулярных масс в каждой из двух фракций. Кроме того, молекулы крахмала, помимо глюкозных остатков, могут содержать и другие группы. Так, например, картофельный крахмал содержит ортофосфаты, составляющие концевые группы молекул [31].

Технология получения крахмала представлена на примере его выделения из картофеля [48]. В растительном сырье крахмал находится в виде зерен, размещенных внутри клеток. Поэтому выделение крахмальных зерен включает разрушение клеточных структур и очистку освободившихся зерен от нерастворимых и растворимых примесей. Чистые клубни картофеля измельчаются на терках или других измельчающих машинах. Полученную кашку обрабатывают на осадительных центрифугах для отделения клеточного сока, являющегося отходами производства. Кашку после центрифугирования промывают водой или жидким крахмальным молоком с целью вымывания зерен крахмала. Промывание в зависимости от условий может быть многократным с дополнительным измельчением кашки. Получаемое после промывания кашки крахмальное молоко поступает на центрифугирование. Сырой крахмал разбавляют водой и направляют на рафинирование в ситовые аппараты с тонкой капроновой сеткой, отделяющие мелкие частицы мезги. Окончательную очистку крахмального молока осуществляют в гидроциклонных станциях. В результате этой операции получают чистый сырой крахмал, который направляют на сушку. Небольшую часть крахмала низкого качества используют для получения крахмала низких сортов или направляют на дополнительную переработку. Выход крахмала зависит от содержания его в сырье, длительности хранения последнего, условий выделения.

Картофель





Согласно требованиям ГОСТ 7699 крахмал картофельный вырабатывают четырех сортов: экстра, высший, первый, второй. Цвет крахмала К зависит от сорта может быть от белого с кристаллическим блеском до белого с сероватым оттенком, массовая доля влаги 17-20%, золы 0,3-1,0% кислотность от 6 до 20 мл натриевой щелочи, необходимой для нейтрализации 100 г сухого вещества. При комнатной температуре крахмал, не растворяясь в воде, образует в ней взвесь. Однако При заваривании крахмала горячей водой получают крахмальный клейстер, состоящий из коллоидного раствора амилозы, в котором распределены набухшие частицы амилопектина.

Реологические свойства клейстеризованных растворов крахмала зависят от длины цепей и типа молекул полисахарида, его концентрации, pH среды, условий образования. С повышением температуры и длительности термообработки уменьшается вязкость крахмальных студней. Крахмалы, полученные из разного сырья, имеют различную температуру клейстеризации (°C): картофельный - 65, кукурузный -68, пшеничный - 67,5, рисовый - 72 [30].

При нагревании крахмалов макромолекулы расщепляются на меньшие фрагменты, давая так называемые декстрины [84]. Крахмалы, содержащие в большом количестве амилопектин, образуют гели пониженной жесткости, обладающие эластичностью. Желе кукурузного крахмала при концентрации не менее 5% обладает повышенными эластичностью и плотностью.

Особенностью крахмальных гелей является кристаллизация растворенных молекул крахмала. Осаждение связано с изменением Линейного расположения молекул, которые вследствие образования водородных связей и вандерваальсового

взаимодействия располагаются в правильные параллельные ряды. В конечном счете крахмальный гель теряет непрерывность, и амилоза осаждается в виде нерастворимых хлопьев. Поэтому крахмалы, содержащие много амилозы, проявляют в большей степени склонность к ретроградации. Наиболее устойчивы к ретроградации крахмалы картофеля и маниоки, наименее - кукурузные и пшеничные [31].

Хотя амилопектин в большей степени устойчив к ретроградации, чем амилоза, его при определенных условиях можно осадить из желе. Кроме того, осажденный амилопектин при умеренном нагревании может быть снова переведен в растворимую форму.

Крахмалы, полученные из разного сырья, сильно различаются по функциональным свойствам, что обеспечивает возможность выбора того или иного крахмала для придания пищевым продуктам заданных структурных характеристик. Кроме того, в промышленности находят применение модифицированные крахмалы, полученные из нативных (прежде всего кукурузного) крахмалов. Получают их нагреванием крахмальных зелей до полной клейстеризации с последующей сушкой полученного желе на вальцовых сушилках. Для модификации крахмалов может быть применен также и ферментативный метод. Модифицированные крахмалы растворяются в холодной воде, образуя вязкие пасты и гели. Другой способ модифицирования заключается в нагревании крахмала в разбавленных растворах серной или соляной кислот в течение нескольких часов при температуре 49°C [31]. Такая обработка приводит к уменьшению полимерных цепей молекул крахмала, что обуславливает увеличение плотности крахмального желе. По устойчивости прочные гели на основе крахмала, в том числе и на основе модифицированных крахмалов (оксидированных гипохлоритом натрия), получить невозможно [120]. Хотя известно, что линейный компонент крахмала - амилоза при гелеобразовании агрегирует двойные спирали упорядоченной конформации подобно агароиду [94].

Введение в молекулу крахмала небольшого числа замещающих групп посредством сложноэфирной связи позволяет получить высоковязкие крахмалы. Такого типа производные крахмалов представляют наибольшую ценность как загустители пищевых продуктов. Сложноэфирные группы могут вводиться в молекулы крах-

мала при помощи монофункциональных, либо полифункциональных соединений. Монофункциональные соединения позволяют вводить в молекулу крахмала в основном ацетильные фосфорные группы, что дает в результате этерификации такие продукты, как ацетат крахмала или первичный фосфат крахмала.

Замещение может произойти в 2,3-го или 6-го атома углерода молекулы крахмала. В случае разветвленных молекул 6-й атом углерода к местам разветвления не реагирует. Степень замещения (моль на моль крахмала) в препаратах крахмала, вырабатываемых для пищевой промышленности, невелика и колеблется в пределах 0,2-0,0001. Большая часть глюкозных звеньев остается неизменной. Поэтому модифицированные таким образом крахмалы имеют такую же усвояемость и питательность, как исходный нативный крахмал [84].

Образование ацетата крахмала при низкой степени замещения происходит в результате этерификации уксусным ангидридом в щелочной среде или же в результате этерификации винилацетатом при щелочном катализе. В ходе реакции образуются такие побочные продукты, как ацетат натрия или уксусный альдегид, которые после реакции нейтрализации вымываются водой.

Первичный фосфат крахмала получают путем нагрева сухой смеси крахмала с малым количеством ортофосфата натрия (или калия) или триполифосфата натрия. В реакции с триполифосфатом натрия не

Ночным продуктом является третичный дифосфат натрия, который удаляют из среды реакции путем вымывания водой.

При использовании полифункциональных соединений по меньшей мере две гидроксильные группы соседних молекул крахмала вступают в реакцию с би-или полифункциональным агентом. Введенные при помощи полифункциональных соединений фосфатные или адениновые группы образуют мостики между соседними молекулами крахмала. Эти мостики, усиленные водородными связями, удерживают вместе молекулы крахмала сильной химической связью. В качестве мостикообразующих агентов применяют хлорокись фосфора (POCl_3), триметилфосфат натрия и адениновый ангидрид [130].

В литературе встречаются сведения о том, что наилучшими структурообра-

зующими действиями обладает крахмал, в молекулу которого введены карбоксиметильные группы. Карбоксиметилкрахмал проявляет высокую гидрофильность, устойчивость к воздействию различных технологических факторов (температуры, механического воздействия и др.) [21].

Карбоксиметилкрахмал получают обработкой картофельного крахмала монохлоруксусной кислотой в спиртовой среде с последующей нейтрализацией смеси и отмочкой продукта 8%-ным спиртом. Степень замещения гидроксильных групп в молекуле крахмала карбоксиметильными - 0,1. Так как структурные изменения незначительные, то данный крахмал по свойствам близок натуральному крахмалу. Однако вследствие частичного разрушения водородных связей происходит некоторое ослабление структуры крахмального зерна. Поэтому карбоксиметилкрахмал растворяется уже в холодной воде, его растворы более устойчивы к механическим и термическим воздействиям, несклонны к ретроградации и синерезису, что выгодно отличает его от натуральных крахмалов [46].

Водная адсорбция у природных крахмалов незначительная. Только фосфатные крахмалы хорошо растворяются в воде при 20°C. Эти же крахмалы проявляют высокую способность адсорбировать жир - 1,45-2,50 см³/г (у таких полисахаридов, как каррагенан, она составляет 0,5-1,2 см³/г) [120]. Однако эмульгирующие и пенообразующие свойства как природных, так и модифицированных крахмалы не проявляют [121]. Они стабилизируют системы путем увеличения их вязкости благодаря образованию слабого геля. Исследована способность таких крахмалов, как карбоксиметил-крахмал, фосфатный крахмал, натуральный крахмал и специальный производства фирмы «Акрас» (Австрия), повышать вязкость водной фазы.

Карбоксиметилкрахмал растворяли в холодной воде, остальные крахмалы - при нагревании до температуры кипения. Определяли вязкость 0-4%-ных растворов крахмала при 20°C. Установлено, что увеличение концентрации крахмалов повышает вязкость растворов, при этом наилучшим загустителем является карбоксиметилкрахмал. Как загуститель карбоксиметилкрахмал может успешно использоваться при получении маложирных (30-40% стабильных эмульсий). При этом его дозировка должна быть от 0,5 до 1,0% [46].

Карбоксиметилкрахмал совместим с желатином. Кроме того, увеличение концентрации карбоксиметилкрахмала в образцах с одинаковым содержанием желатина (2,5%) приводит к повышению прочностных характеристик гелей, предельное напряжение сдвига при этом возрастает почти в 5 раз. Поэтому использование карбоксиметилкрахмала в количестве 0,5% как добавки к гелям желатина позволяет снизить концентрацию основного структурообразователя на 1,25% (с 2,5 до 1,75%) без заметного снижения прочностных характеристик системы [47].

Получить структурообразователь с заданными свойствами можно путем комбинирования крахмалов, выделенных из различного сырья. Например, фирмой "Мацуя капаку" (Япония) на основе крахмала картофеля и маниоки разработан препарат, который используется как эмульгатор и загуститель в производстве пищевых продуктов. Он представляет собой порошок белого цвета, 20%-ный раствор которого имеет вязкость 0,08-0,17 Ясс [58].

В пищевой промышленности крахмалы рекомендуется использовать в качестве загустителей и водосвязывающих компонентов при условии термической обработки систем.

Термически измененные крахмалы пока еще мало применяются в пищевой промышленности. Имеются только сведения об использовании белых декстринов для придания хлебной корке хорошего блеска [84].

В пищевой промышленности крахмалы, модифицированные этерификацией и образованием эфирных сочленений, находят многостороннее применение при производстве резиноподобных конфет, защищающих и вяжущих средств. Эфирные мостики повышают механическую прочность зерен, а их устойчивость к действию кислот и нагреванию [84].

Использование крахмалов в пищевых продуктах является давней традицией, поэтому их нельзя рассматривать как химические добавки. Крахмалы легко усваиваются в организме человека, выполняя, прежде всего энергетическую функцию. Противопоказаний и ограничений по применению крахмалов в пищевой промышленности в литературных источниках не встречается, хотя Польскими санитарными правилами допускается максимальная концентрация крахмалов 8%. Применяемые

па практике дозировки крахмала (1-2%), как правило, не превышают этого предела.

Целлюлоза. В пищевой технологии находят применение целлюлоза I ре производные: микрокристаллическая целлюлоза, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидрокси-пропилметилцеллюлоза, метилэтилцеллюлоза [124].

Целлюлоза является основным веществом растительных клеток и составляет от 50 до 70% древесины, 98% хлопка, волокна льна и конопли состоят преимущественно из целлюлозы.

В промышленности целлюлозу получают из древесины культурных растений, трав, семенных волосков.

Чистая целлюлоза не растворяется в воде. Чтобы сделать целлюлозу растворимой, ее подвергают химической модификации путем введения реакционноспособных групп в гидроксильные группы гигантской молекулы полисахарида (метил, карбоксиметил, гидроксипропил и др.). Благодаря этому получают продукты разрыхленной структуры [124]. Среди производных целлюлозы наибольшее значение имеют метилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза, которые получают, воздействуя алкилирующими реактивами, например, галоидными алкилами или диалкисульфатами, на алкалицеллюлозу [84].

Метилцеллюлоза имеет вид волокнистого порошка от белого до серо-белого цвета. При содержании менее двух метальных остатков на один остаток глюкозы она растворима в холодной воде, а в теплой переходит в гель. Растворимость метилцеллюлозы уменьшается с повышением температуры. Она практически не растворяется в воде при температуре, близкой к температуре кипения.

Студнеобразование в растворах метилцеллюлозы вызвано главным образом гидрофобным взаимодействием неполярных группировок макромолекул [37]. Студни эфиров целлюлозы устойчивы к действию низких температур, кислот и щелочей, имеют низкую зольность, нетоксичны. Исследование влияния алифатических спиртов на термическую устойчивость студней метилцеллюлозы показало, что с увеличением длины углеводородного радикала в одноатомном спирте растет устойчивость студня к воздействию температуры. Количество метилцеллюлозы, выде-

лившейся из студня, снижается в присутствии метанола на 60%, а этанола и пропанола - соответственно на 80 и 90%. Сахароза в отличие от спиртов снижает термическую устойчивость студней метилцеллюлозы, способствуя выделению твердой фазы. При концентрации сахарозы свыше 50% растворимость метилцеллюлозы резко падает, она начинает коагулировать и выпадать в растворе в виде хлопьев [37].

Карбоксиметилцеллюлоза имеет вид белого волокнистого порошка, растворимого в воде. Ее получают из чистой целлюлозы хлопка. Она адсорбирует воду в 50-кратном количестве (в весовом соотношении), образуя коллоидные системы.

Производные целлюлозы используют в качестве диетических волокон при создании сбалансированных продуктов питания. Они являются эффективными загустителями, стабилизаторами, эмульгаторами.

Микрокристаллическая целлюлоза - это частично гидролизованная кислотой целлюлоза. Поэтому она отличается от натуральной целлюлозы укороченными молекулами, отсутствием ассоциативных связей. Микрокристаллическая целлюлоза представляет собой длинные частицы, имеющие форму игл [39].

Источником получения микрокристаллической целлюлозы могут быть такие водоросли, как водяной гиацинт. Препарат, полученный из такого относительно дешевого сырья, по совокупности свойств не уступает коммерческим препаратам микрокристаллической целлюлозы [83].

Водные дисперсии микрокристаллической целлюлозы гелеподобны при концентрации около 1%. Причем с увеличением концентрации дисперсионных систем (около 1-1,5%) псевдопластичность становится более заметной. Кроме того, вязкость систем возрастает во времени, особенно через 18 ч хранения.

Использование микрокристаллической целлюлозы в эмульсиях типа вода-масло в качестве загустителя позволяет снизить содержание в них масла до 20%. При этом стабильность и вязкость маложирных эмульсий очень близки таковым эмульсий с содержанием масла 60%, но не содержащих микрокристаллическую целлюлозу [105].

Для получения эмульсий метилцеллюлозу используют в виде 1,5-2,0%-ных растворов.

В соответствии с Кодексом питания ФА0/В03 для таких производных целлюлозы, как гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, метилэтилцеллюлоза, натрийкарбоксиметилцеллюлоза, этилцеллюлоза, установлена допустимая суточная норма потребления - 0-25 мг/кг массы. Ограничений на применение микрокристаллической и порошкообразной целлюлозы при производстве пищевых продуктов нет [111].

Мировое потребление карбоксиметилцеллюлозы составило в 1986 Я 7000 г, тенденция увеличения - 2-3% в год [126].

Гидроколлоиды семян. Из растительных структурообразователей полисахаридной природы, получаемых из семян, промышленное значение имеют мука из бобов рожкового дерева, мука гуар и мука тара. Данные структурообразователи называют также галактоманнанами, так как их полисахаридные структуры состоят из маннозных остатков, соединенных между собой связями β -1,4, к части которых присоединены галактозные остатки связями α -1,6 [84].

Муку из бобов рожкового дерева (мука из царградского стручка, мука из царатонии) получают, используя плоды дерева *Caratonia siligua*, произрастающего в странах Средиземноморья. Полисахаридная структура основана на длинных линейных цепях элементов D-маннозы с единой боковой цепью D-галактозы [84]. Соотношение маннозы и галактозы 4:2. Распределение боковых цепей галактозы не упорядочено. Молекулы состоят из "гладких" (незамещенных) и "ворсистых" (густо замещенных) участков, первый из которых лишен боковых цепей галактозы. Мука плодов рожкового дерева плохо растворяется и набухает в холодной воде. Необходимо нагревание до 63°C с целью интенсификации процесса гидратации. Растворы полимера имеют высокую вязкость (1%-ный раствор - 3,1-3,4 *Cn*). При концентрации 2-3% образуется густая, нетекучая пастообразная масса (но не гель). Однако небольшое количество соли борной кислоты способствует формированию геля, возможен обратный процесс при pH менее 7 [66]. В пищевой технологии мука из бобов рожкового дерева применяется в основном в качестве загустителя.

Используемая в пищевой промышленности мука гуар содержит (%): полисахарида 85,0; протеина - 4,0; сырой клетчатки - 1,5; золы - 0,5; воды - 9,0. Опреде-

ляющими показателями качества являются содержание полисахарида и чистота. Мука гуар имеет нейтральный вкус и запах, растворяется в холодной воде, образуя вязкие растворы в области pH 2,5-7,0. Соли борной кислоты способствуют более интенсивному формированию геля, но гуаровая камедь дает менее экстенсивный синергический эффект, чем камедь плодов рожкового дерева [66]. Мука гуар нечувствительна к кислотам и ферментам и обладает высокой устойчивостью к нагреванию и охлаждению. Муку гуар применяют как загуститель при производстве мороженого, соусов, низкокалорийных продуктов. Она хорошо совместима с другими гидроколлоидами (например, ксантаном, каррагенаном). При этом их совместное применение взаимно усиливает структурообразующие свойства, проявляемые каждым полимером в отдельности [124]. Мука гуар (из зерен циамонсиса) после крахмала и гуммиарабика является наиболее распространенным гидроколлоидом в производстве пищевых и кормовых продуктов. Ее мировое потребление в 1986 г. 25000 *t* [101].

Муку тара получают из эндоспермы семян *Caesalpinia-Arten* (*Tarastrauch*)[124].

Допустимые дозы потребления муки из бобов рожкового дерева и муки гуар экспертным комитетом по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ ненормируются. Что касается муки тара, то временная суточная норма потребления составляет 0-12,5 *мг/кг* массы тела [111].

Камеди. Камеди вырабатываются некоторыми видами деревьев, растущих в тропиках и субтропиках. В пищевой промышленности используют камеди гуммиарабика (*Gum Acacia*), трагаканта (*Astrogalus gummifer*), карайя (*Strechlia ucrens*) и гатти (*Anogeissus Latifolia*) [84]. Камеди получают путем снятия части коры с деревьев, что приводит к выделению вязкой смолы на поверхности древесины, которая стекает в приготовленные сосуды. Этот процесс длится около двух недель, после чего продукт очищается и поставляется промышленности.

Камеди обычно не гидролизуются имеющимися в продаже ферментными препаратами, вероятно, из-за структурных свойств, обусловленных наличием в них Сахаров со специфической структурой. Эта особенность благоприятна в технологи-

ческом отношении и используется, прежде всего, для улучшения консистенции мясных и рыбных консервов, мороженных кремов, разного рода студней, пудингов [84].

Трагакант - это смесь нейтральных и кислых полисахаридов, образованных в основном на базе L-арабинозы, D-ксилозы, D-галактозы и галактуроновой кислоты [39]. Трагакант медленно набухает в воде, образуя вязкие коллоидные суспензии или полугели, растворяется в теплой воде, образуя вязкие растворы, максимальный уровень гидратации достигается через 24 ч. Реологические свойства растворов трагаканта стабильны во времени, но изменяются в зависимости от категории и происхождения камеди и стадии очистки. Растворы стойкие в пределах pH от 3,0 до 8,5 с природным показателем pH между 4 и 5. Гидрофильно-липофильный баланс варьирует от 11 до 13,9. Трагакант особенно устойчив по отношению к кислотному гидролизу.

Камеди трагакант в производстве продуктов питания применяют издавна. Установлено, что трагакантовая камедь не является мутагеном для бактерий и клеточных систем млекопитающих. Короткосрочные исследования на мышах, включая воспроизводство одного поколения, показали, что при содержании в рационе камеди до 60 г/кг пищи вредных воздействий нет. Относительно высокое содержание камеди - около 10 г/сут хорошо переносится человеком. Объединенный экспертный комитет ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установил для трагаканта допустимую суточную дозу - "не оговорено". Для данной добавки составлена токсикологическая монография [83].

Гуммиарабик (аравийская камедь) - это полисахарид, в состав которого входит D-галактоза, L-арабиноза, L-рамноза и D-глюкуроновая кислота [39]. Гуммиарабик выделяется только двумя видами африканской акации: *Acacia Senegal* и *Acacia seyal*. Существуют значительные химические различия между этими двумя типами камедей из рода *Acacia*, которыми и обусловлены соответствующие свойства. Гуммиарабик из акации сенегальской имеет большую молекулярную массу, высокоразветвленную химическую структуру. Водные растворы этой камеди не обладают высокой вязкостью при концентрации менее 30%.

Гуммиарабик содержит клетчатку, имеет гидрофильно-липофильный ба-

ланс, равный 13, являясь эмульгатором эмульсий типа масло/ вода. Недавно установлено, что гуммиарабик содержит 2-3% термочувствительных белков, которые ответственны за эмульгирующие свойства этого полисахарида.

Мировое потребление гуммиарабика в 1986 г. составило 20000 г [126]

Ограничений по применению гуммиарабика в пищевых целях нет. Экспертный комитет по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ установил допустимую суточную дозу - "не оговорено" [111].

Камедь карайя "индийский трагакант" - это частично ацетилированный полисахарид, содержащий L-рамнозу, D-галактозу и D-остатки галактуроновой кислоты. Она гидратирует и набухает в холодной воде в течение нескольких часов, образуя неоднородный густой гель. Показатель pH растворов варьирует от 4 до 5 с некоторой способностью к буферному действию. Однако добавление щелочи вызывает деацетилирование камеди и модификацию функциональных свойств ее [66]. Камедь карайя применяется в качестве эмульгирующего, вяжущего компонента. Она не является нейтральным веществом, иногда имеет запах уксусной кислоты. Камедь карайя у некоторых людей вызывает аллергические состояния при введении в рацион в больших количествах [83]. В организме человека не происходит метаболического распада карайи, и толерантный уровень содержания этого вещества - 10 г в день воспринимается без побочного действия. Объединенный экспертный комитет ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установил для камеди карайи допустимую суточную дозу 0-20 мг/кг массы тела [83].

2.2. Полисахариды животного происхождения

Хитозан. Это вещество является производным природного целлюлозоподобного биополимера, относящегося к классу полисахаридов, -хитина. Структурная формула последнего состоит из неразветвленной цепи β -(1-4) - связанных остатков N-ацетил-О-глюкозамина. Хитин, также как и целлюлоза, широко распространен в природе, в частности, он входит в состав опорных тканей и внешнего скелета ракообразных, насекомых, микроорганизмов. Содержание хитина (%) в панцире краба от 9,0 (у плавунца) до 25,9 (у стригуна), креветки - до 32,4. Еще в больших

количествах хитин входит в состав скорпиона (до 31,930 и тутового шелкопряда (44,2%) [63]. Имеются сведения, что в природе деацетилированный хитин, т.е. хитозан, обнаружен в различных грибах [99]. Годовая биологическая продуктивность хитина и хитозана на земном шаре предположительно оценивается в 100 млн. г, однако практически эти биополимеры используются в объеме 150 тыс. г [59]. Нативный хитин может быть в виде α-, β- и γ-формы, которые различаются пространственным расположением цепей молекул и присутствием связанной воды. Самой стабильной, устойчивой к реагентам и широко распространенной в природе является хитин γ-формы [57]. Известно много способов получения хитина, но в общем они сводятся к попеременной обработке сырья растворами кислоты и щелочи с целью удаления минеральных и белковых веществ. Освободить хитин от сопутствующих веществ можно также и с помощью ферментов.

Упрощенная блок-схема получения хитина и хитозана химическим способом приведена ниже [99].



Длительность, температура, кратность и порядок кислотной и щелочной обработки зависят от вида сырья, степени его минерализации и протеинизации, требуемого качества хитина и хитозана и устанавливаются конкретно для каждого слу-

чая. Например, в Японии панцири краба промывают в воде, обрабатывают 5-10%-ной соляной кислотой при комнатной температуре и перемешивании в течение нескольких часов. Дименерализованную массу промывают в воде, обрабатывают 5-8%-ным раствором натриевой щелочи при нагревании. Полученный хитин промывают в воде, высушивают и измельчают [63]. В высушенном виде он представляет собой сухие чешуйки, волокна, хлопья или порошок от белого или светло-розового до кремового цвета, содержание влаги и золы в нем не более 10 и 2% соответственно, рН 6,5-7,8.

Из хитина путем проведения реакции деацетилирования получают Хитозан. Считается, что в деацетилированном хитине содержание азота более 1% [100]. Для проведения реакции деацетилирования хитин обрабатывают 40-50%-ной натриевой щелочью при высокотемпературном нагревании. Применение такого жесткого режима способствует высокой степени деацетилирования хитина (до 80-93%), однако происходящая при этом деструкция приводит к уменьшению молекулярной массы полимера и, соответственно, ухудшению его функциональных свойств как структурообразователя. Во избежание этого применяют деацетилирование хитина в атмосфере азота при пониженной температуре или обработку гидразингидратом при температуре 120-150°C в течение 2-42 ч [57]. По окончании деацетилирования хитозан промывают водой до нейтральной реакции и сушат до воздушно-сухого состояния. Хитозан в зависимости от назначения целесообразно подразделить на медицинский, пищевой, кормовой и технический; соответственно он предназначен для использования в медицине, пищевой технологии; кормовой хитозан находит применение в производстве гранулированных рыбных комбикормов, а технический - для улучшения качества бумаги, как коагулянт, сорбент и т.д. В зависимости от назначения хитозана нами дифференцированы требования к качеству пищевого, кормового и технического полимеров (табл. 4).

Хитин и хитозан образуются и разлагаются живыми организмами, поэтому являются экологически чистыми высокомолекулярными природными соединениями. В настоящее время в Японии хитин и хитозан получают из панцирей крабов и креветок, в США - из панцирей крабов, в Индии - из креветок. В Японии объем про-

изводства хитина и хитозана больше, а качество полимера выше, чем в других странах.

Объем годового производства хитина и хитозана в Японии составляет 30-500 т [63]. Стоимость 1 кг хитозана, применяемого в качестве коагулянта, 1000-2000 *иен* [59].

Пути хозяйственного использования хитина и хитозана определяются их свойствами. Причем хитин в силу своей инертности находит меньшее практическое применение, чем хитозан. Химическая реакционная способность хитозана обусловлена наличием в его макромолекулах свободных аминогрупп. Этот полимер обладает слабощелочными и анионообменными свойствами, и его можно классифицировать как смолу, вызывающую образование хелатных соединений [95].

Свойство хитозана растворяться в разведенных органических и минеральных кислотах с образованием бесцветных вязких растворов положено в основу его использования в самых различных отраслях промышленности, и прежде всего в пищевой в качестве структурообразователей.

Таблица 4. Показатели качества хитозана

Показатели	Характеристика и норма хитозана		
	пищевого	кормового	технического
внешний вид	Мелковолокнистые частицы размером не более 1 мм или порошок	Хлопья различных размеров или порошок	Хлопья различных размеров или порошок
Цвет	От белого до кремового или розового	От белого до кремового или коричневого	От белого до кремового или коричневого
Вкус 1%-ного раствора хитозана в 1%-ном растворе уксусной кислоты	Свойственный без постороннего привкуса		
Запах	Свойственный без постороннего запаха	Свойственный без постороннего запаха	Свойственный без постороннего запаха
Прозрачность 10" ^м , не менее	8,0	5,6	7,0
Содержание (% по массе), не более влаги минеральных веществ нерастворимых в 2%-ной уксусной кислоте веществ	10,0	14,0	14,0
	1,0	-	1,5
	0,5	—	1,0
Кинематическая вязкость (10 ⁸ м ² /с), не менее	800,0	100,0	100,0
Наличие солей тяжелых металлов	Не допускается	Не допускается	-
Микробиологическая оценка	МАФАНМ не более 4-10* КОЕ при отсутствии бактерий групп кишечной палочки в 1 г продукта. Наличие патогенной микрофлоры не допускается; плесневых грибов не более 10 ³ клеток в 1 г		

Скорость растворения хитозана невысокая. Так, продолжительность растворения порошкообразного хитозана составляет 35-40 *мин*, но со можно сократить до 15 *мин*, применяя перемешивание и нагревание. При температуре 80°C хитозан растворяется в три раза быстрее, чем при 20°C, что объясняется увеличением скорости диффузионных процессов. Предварительное набухание хитозана в воде позволяет в еще большей степени сократить продолжительность его растворения, водопоглощение хитина, микрокристаллического хитина и хитозана значительно выше, чем микрокристаллической целлюлозы [87]. Внесение хитозана в воду, которая химически не взаимодействует с ним, обеспечивает быстрое набухание полимера, причем каждая частичка хитозана набухает отдельно от других и полученная масса (золь) является однородной (не содержит комочков). При добавлении в эту массу концентрированной кислоты и последующем перемешивании последняя прежде всего растворяется в воде, а получившийся раствор кислоты взаимодействует с хитозаном, переводя его в солевую форму (происходит растворение). При этом взаимодействие между растворителем и хитозаном происходит по всей поверхности каждой частички полимера, что и обеспечивает увеличение скорости растворения. Общая продолжительность приготовления растворов хитозана с применением предварительного набухания составляет 7-9 *мин*.

Минимально необходимое для растворения хитозана содержание неорганических кислот, обладающих различной способностью к образованию ионной связи с аминногруппой полимера, неодинаково и составляет для уксусной кислоты 0,5%, лимонной - 2,5 и щавелевой - 5%. Каждой концентрации кислоты соответствует максимальное количество хитозана, способное к ионному растворению в ней. Например, получить 12%-ный раствор хитозана можно, используя раствор уксусной кислоты не ниже 2%-ной концентрации. Рост содержания хитозана в растворе сдвигает рН к значениям, характерным для нейтральной среды, так как благодаря наличию аминогрупп хитозан проявляет

свойства слабого основания. При подщелачивании растворов хитозана последний выпадает в осадок в интервале рН от 6,8 до 7,0.

Плотность растворов хитозана возрастает с увеличением в них концентрации

полимера. При концентрации хитозана 0,2-1,0% плотность растворов увеличивается от 1000 до 1006 кг/м³ [87].

Свежеприготовленные растворы хитозана имеют низкую степень обсемененности микроорганизмами (табл. 5).

В процессе хранения происходит отмирание микробных клеток, которое можно объяснить присутствием в растворе уксусной кислоты, а также бактерицидным действием самого хитозана [39, 59,102]. Вязкость растворов хитозана зависит от типа растворителя, концентрации биополимера и растворителя, температуры, молекулярной массы биополимера, pH и присутствия определенных солей в растворе [102].

Таблица 5. Изменения микробиологической обсемененности раствора хитозана (МАФАнМ), кое) при хранении

Продолжительность хранения, ч	Объект исследования	Температура хранения, °С	
		22	6
0	Хитозан сухой	$1,2 \cdot 10^3$	-
0	2%-ный раствор хитозана в 1%-ном растворе уксусной кислоты	$3,0 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^1$
1	То же	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^1$
2	„	0	0
3	„	0	0
24	„	0	0
48	„	0	0
72	„	0	0

Вязкость и предельное напряжение сдвига растворов хитозана, как и большинства высокомолекулярных веществ, увеличиваются с ростом концентрации по-

лимера (рис. 2). Объясняется это тем, что и области низких концентраций макромолекулы хитозана перемещаются независимо друг от друга. При достижении определенной концентрации они не могут рассматриваться как независимые кинетические единицы, и перемещение одной из них ведет к изменению пространственного положения других, что вызывает увеличение вязкостных характеристик системы. Вязкость растворов возрастает с ростом концентрации кислоты (соответственно снижением pH), что связано с разворачиванием хитозановых цепочек, возрастанием числа аминногрупп, протонирующих в целом снижение pH, в результате чего цепочки сильно удлиняются, распрямляются [102].

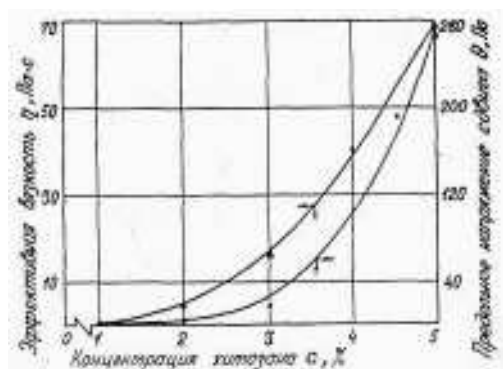


Рис. 2. Влияние концентрации растворов хитозана на их вязкость и предельное напряжение сдвига

При хранении вязкость растворов хитозана уменьшается (рис. 3), поэтому в технологических процессах рекомендуется использовать его свежеприготовленные растворы. Наибольшая скорость снижения вязкости (в среднем на 10,6%) наблюдается в первые 4 ч хранения, что связано с изменениями формы и размеров макромолекул, а также образованием и распадом их ассоциатов. Зависимость вязкости раствора хитозана (ν) от продолжительности хранения (τ) аппроксимируется в уравнение

$$\nu = n \cdot \tau^m. \quad (1)$$

Вязкость растворов хитозана с увеличением температуры уменьшается (рис. 4), особенно интенсивно при температурах 20-60°C, когда она снижается на 65-80°C от первоначального значения. Аналогичная зависимость вязкости растворов хитозана от температуры приведена в ряде литературных источников [63, 102]. Например, вязкость растворов хитозана уменьшается на 2,3% с ростом температуры на 1°C. Объясняется это тем, что кинетическая энергия растворителя и растворимого веще-

ства возрастает, в результате чего увеличиваются гибкость цепей и дистанции между их концами. Растворы снова приобретают первоначальную вязкость после охлаждения до начальной температуры при условии нагревания в пределах умеренных температур (до 60°C)

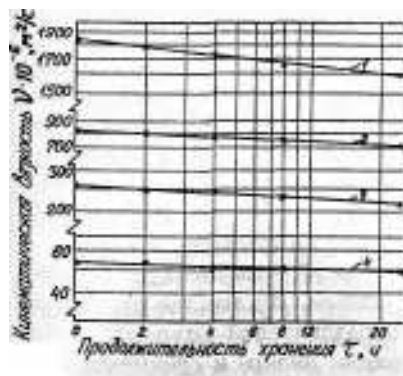


Рис. 3

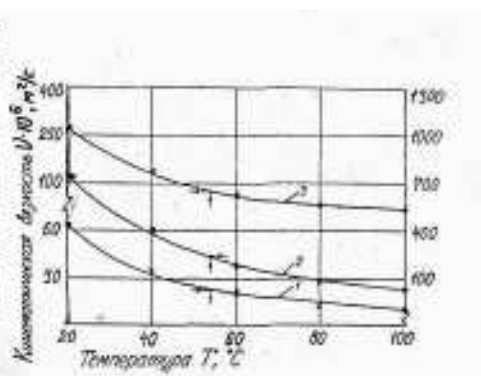


Рис.4

Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости растворов хитозана от продолжительности хранения в логарифмических шкалах:

1 - 2%-ный; 2 - 1,5%-ный; 3 - 1%-ный; 4 - 0,5%-ный

Рис. 4. Влияние температуры на вязкость растворов хитозана:

1 - 2%-ный; 2 - 1,5%-ный; 3 - 1%-ный

Зависимость вязкости ν растворов хитозана от температуры T аппроксимируется в уравнение

$$\nu = pT^k. \quad (2)$$

Значения коэффициентов в уравнениях (1) и (2) определяются концентрацией хитозана (табл. 6).

Таблица 6. Зависимость значений коэффициентов от концентрации хитозана

Концентрация хитозана, %	n	m	$p \cdot 10^{-3}$	k
0,5	53,7	0,032	5,3	1,42
1,0	251,2	0,045	34,7	1,62
1,5	849,2	0,051	151,1	1,71

Растворы хитозана благодаря наличию в макромолекулах функциональных аминных и гидроксильных групп проявляют адгезионную способность (рис. 5). Липкость растворов хитозана увеличивается с ростом его концентрации в растворе и в зависимости от вида материала:

$$\psi = 2,86e^c, \quad (3)$$

где ψ - величина адгезии растворов хитозана к металлу и оргстеклу, c - концентрация хитозана в растворе, %.

Принята классификация растворов хитозана по их реологическим свойствам. Растворы, содержащие хитозан в количестве менее 2%, отнесены к низкоконтентрированным; от 2 до 5% - среднеконцентрированным и более 5% - высококонцентрированным. В качестве структурообразователей находят применение низко- и среднеконцентрированные растворы. Растворы хитозана способны образовывать термически устойчивые гели. Например, хитозановый гель в водном растворе щавелевой кислоты (10%-ной) прозрачный, бесцветный, без запаха, жесткий, склонный к синерезису.

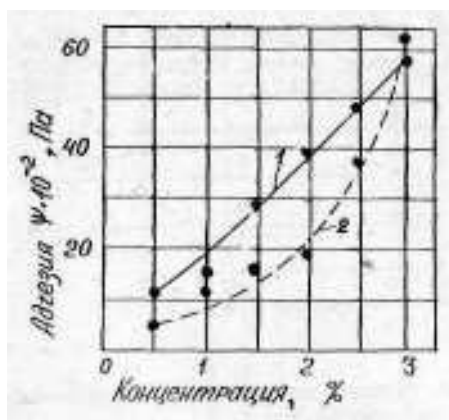


Рис.5. Влияние различной концентрации хитозана в 0,5%-ной уксусной кислоте на адгезию:

1 — для металла; 2 — для оргстекла

Отмечается, что хитозановые гели обладают схожей с кальцийальгинатными гелями механической прочностью [102]. Время гелеобразования зависит от вида пептида и обратно пропорционально его молекулярной массе. Самое короткое время гелеобразования (8,5 мин) наблюдается при использовании уксусной кислоты

(10%-ной).

Природа соразтворителя оказывает важное действие на образование хитозанового геля. Добавление 1%метанола или Формалина к 5%-ной уксусной кислоте ведет к очень быстрому гомогенному гелеобразованию. В то же время *n*-бутанол способствует комкообразному гелеобразованию, а при использовании этиленгликоля хитозановый гель вообще не образуется [102].

Нет единой точки зрения на механизм гелеобразования в хитозановых растворах. Одни исследователи считают, что хитозановые гели образуются благодаря пересекающимся связям между двойными спиралями, другие - что хитозан образует гели вследствие гидрофобного Взаимодействия между последовательно расположенными N-ацильными остатками. Этот механизм действует, когда от 66 до 75 % аминогрупп ацелировано. Если N-ацелирование ниже 66%, то существенная часть аминогрупп остаются протонированными, предотвращающими Легацию цепочек вследствие электростатического отталкивания [102]. Открытие действительного механизма гелеобразования, обоснование конформационной модели этого процесса позволят получать хитозановые гели заданных органолептических и реологических характеристик.

В литературе встречаются сведения, что хитин и хитозан не в состоянии образовывать эмульсии. Только микрокристаллический хитин проявляет эмульсионную емкость около 900 *мл* жира на 1 *г* хитина и образует эмульсии большей степени дисперсности в сравнении с эмульсиями, содержащими в качестве стабилизаторов-загустителей микрокристаллическую целлюлозу [59,102].

Авторами проведены исследования эмульгирующей способности хитозана, полученного из панциря антарктического криля и имеющего характеристическую вязкость 40 и степень деацетилирования 85% (рис.6). Эмульгирующую способность хитозана определяли по стабильности эмульсий (после замораживания и центрифугирования), приготовленных в стандартных условиях: 100 *мл* воды и 100 *мл* растительного масла перемешивали при скорости вращения мешалки 420 с^{-1} в течение 3 *мин*. При этом переменными величинами были температура эмульгирования, концентрация хитозана и pH среды. Полученные результаты свидетельствуют о том,

что хитозан проявляет свойства эмульгатора и загустителя, позволяющие получать на его основе очень стойкие (не расслаиваются после замораживания и центрифугирования), густые (консистенция густой сметаны), белоснежные эмульсии прямого типа масло-вода.

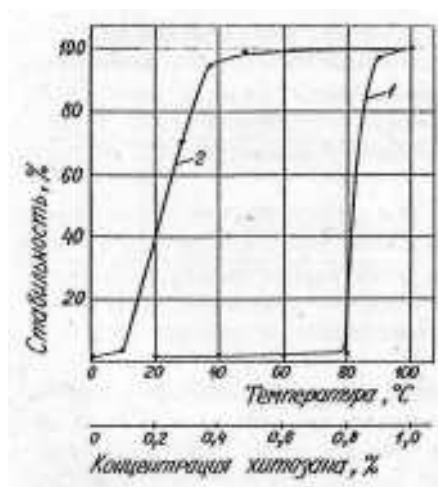


Рис. 6. Зависимость стабильности эмульсий от температуры эмульгирования (1) и концентрации хитозана (2).

Исследования показали, что эмульгирующая способность хитозана проявляется при определенной его концентрации, температуре и pH среды. Установлено, что эмульсии с содержанием хитозана не менее 0,5% стабильны после центрифугирования, нагревания и замораживания, если при эмульгировании поддерживается температура 90-100°C и pH среды не выше 4,12. Вязкостные характеристики эмульсий возрастают с увеличением концентрации в них хитозана, что свидетельствует о проявлении им свойств загустителя. Кроме того, степень проявления хитозаном свойств эмульгатора и загустителя зависит от качества хитозана, которое характеризуется кинематической вязкостью его 1%-ных растворов в уксусной кислоте, а также содержанием золы (табл. 7,8).

Таблица 7. Влияние качества хитозана на реологические свойства эмульсий (соотношение воды и масла 50:50, концентрация хитозана 0,5%, pH 4,12)

Вязкость хитозана $\nu \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	θ_0 , Па	Вязкость пластическая, Па·с
136	11,20	1,14
408	14,23	1,41
3110	23,76	1,76

Таблица 8. Зависимость стабильности эмульсий от качества хитозана

Характеристика хитозана		Условия определения стабильности эмульсий		
Вязкость $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	Содержание золы, %	при хранении эмульсии в течение 3 сут при 20°C	после центрифугирования свежеприготовленной эмульсии	после замораживания и центрифугирования
50	5,89	Стабильна	Капельки масла на поверхности эмульсии	Расслаивается, слой масла около 15% от объема эмульсии
351	0,93	„	Стабильна	Стабильна
638	0,40	„	„	„

Как следует из данных табл. 7 и 8, чем выше качество хитозана, тем в большей степени проявляются его эмульгирующий и загущающий эффекты, что выражается в повышении стабильности, пластической вязкости и предельного напряжения сдвига водомасляных эмульсий..

Проявление хитозаном свойств эмульгатора обусловлено наличием у него функциональных групп, способных взаимодействовать с жирной фазой эмульсий. Липофильный эффект хитозана подтверждается и фактом извлечения липидной фракции из измельченной мышечной ткани рыбы при обработке ее 0,25-ным раствором хитозана при различных температурах (рис. 7). Первоначальное содержание липидов до обработки раствором хитозана было 6,03%.

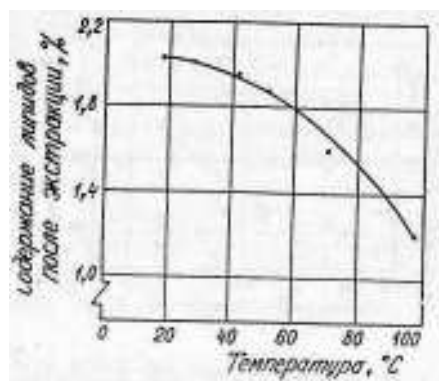


Рис. 7. Влияние температуры на степень извлечения липидов растворами хитозана

После обработки рыбного фарша хитозановыми растворами содержание липидов в нем значительно снижается (см. рис. 7). Причем наибольший эффект извлечения липидов из фарша (с 6,03 до 1,2%) достигнут при температуре 98°C. Ранее уже отмечалось, что в температурном интервале 90-100°C образуются наиболее стабильные эмульсии, подтверждает взаимосвязь между липофильным эффектом хитозана и его эмульгирующей способностью.

Результаты исследования таких структурообразующих свойств хитозана, как способность повышать вязкость и адгезию пищевых и кормовых смесей приведены на рис. 8 и 9.

Внесение растворов хитозана в продукты различной влажности (мясо криля, кормосмеси для рыб) приводит к увеличению показателей их реологических свойств, свидетельствующему об уплотнении, упрочнении структуры материала, придания ему монолитности. Исследовано влияние сильного электролита - поваренной соли и пластифицирующего вещества - растительного масла на реологические свойства формуемого материала. Установлено, что при концентрации хитозана от 0,20 до 0,35% значения предельного напряжения сдвига мяса криля, содержащего поваренную соль (0,5%) и растительное масло (2,9%), увеличиваются (см. рис. 8, кривая 2). С ростом доли хитозана в материале влияние поваренной соли и растительного масла на реологические свойства продукта уменьшается и при концентрации 0,40% оно уже незначительно. Исследования показали (см. рис. 9), что липкость продукта при внесении в него раствора хитозана возрастает, причем это характерно как для влажных материалов различной дисперсности (гранулы крилевого мяса, рыбный фарш), так и для сухих материалов (рыбная мука). Общей тенденцией явля-

ется увеличение липкости с ростом концентрации хитозана.

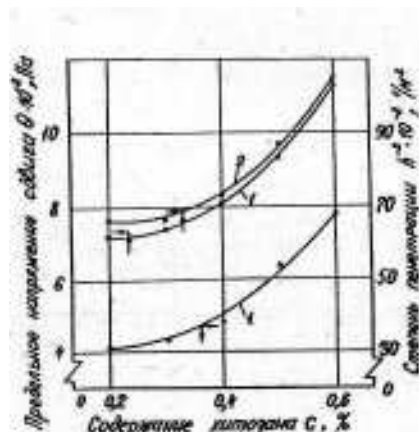


Рис.8

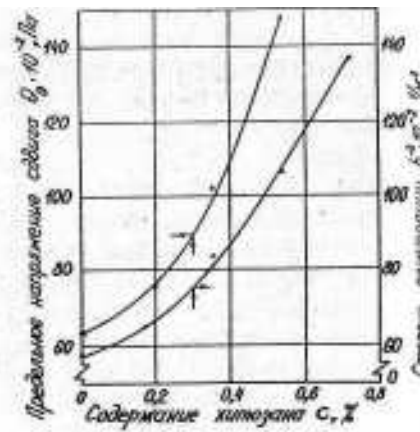


Рис.9

Рис. 8. Зависимость реологических свойств мяса от содержания хитозана: 1 — масса без поваренной соли и растительного масла; 2 — то же с добавлением растительного масла и поваренной соли

Рис. 9. Изменение реологических свойств кормосмеси в зависимости от содержания в ней хитозана

Растворы хитозана оказывают положительное действие на влагоудерживающую способность (ВУС) рыбного фарша и мяса криля (табл. 9).

Из табл. 9 следует, что все образцы материала, в которые вносили хитозан в виде 2-4%-ного раствора, имеют более высокие значения ВУС, чем контрольные образцы. Причем это проявляется тем заметнее, чем выше концентрация хитозана в материале. Внесение хитозана и порошкообразном виде в фарш из минтая заметного влияния на его ВУС не оказывает. При хранении рыбного фарша и крилевого мяса с хитозаном в замороженном виде их ВУС изменяется незначительно.

Таблица 9. Влияние концентрации и способа внесения хитозана N1 влагоудерживающую способность материала

Способ внесения хитозана	Концентрация хитозана % к массе материала	ВУС, %			
		мясо криля		фарш камбалы	
		до замораживания	после замораживания	до замораживания	после замораживания
Материал без добавок	0	63,3	59,2	52,0	46,9
Раствор	0,10	Не определяли		53,1	53,0
„	0,20	65,5	64,1	56,1	56,1
„	0,25	67,2	65,9	58,6	-
„	0,35	69,1	67,3	Не определяли	

Свойство хитозана повышать ВУС материала объясняется наличием в его молекулах функциональных групп, в результате чего он может связывать ионы металлов, облегчая тем самым доступ молекул воды к функциональным группам белков, т.е. его действие аналогично таковому фосфатов [9]. Возможно также, что в результате взаимодействия между функциональными группами хитозана и белков имеют место изменение поверхностного заряда белковых молекул, появление новых функциональных групп, что в конечном счете способствует образованию связей с молекулами воды. Активность функциональных групп хитозана повышается при переводе его в солевую форму (растворение). Вероятно, по этой причине порошкообразный хитозан не влияет на ВУС материала.

Исследование способности сухих и влажных материалов (рыбная мука, мясо креветки) к формованию показывает, что без введения связующих веществ при низком давлении они не формуруются. В случае внесения раствора хитозана формуемость рыбной муки и мяса креветки улучшается и зависит от дозировки хитозана. Например, при добавлении хитозана в мясо креветки в количестве 0,18% формуемость массы удовлетворительная, а при концентрации 0,273% - хорошая. Масса, состоящая

из рыбной муки и раствора хитозана, хорошо формуется при продавливании ее через матрицу с диаметром отверстий 4 мм. При этом эффект связывания так высок, что полученные гранулы не распадаются в воде в течение 3-10 ч в зависимости от концентрации хитозана.

Таким образом, изменение структурных свойств материала (сдвиговых, липкости, ВУС, плотности) при введении в него растворов хитозана определяет возможность применения этого полимера в качестве связующего вещества в технологии рыбных продуктов, в частности, при производстве формованных изделий.

Широкое применение хитозана в производстве пищевых и кормовых продуктов связано прежде всего с его нетоксичностью и биологической активностью. Об этом свидетельствуют различные данные исследований, проведенных у нас в стране и за рубежом [39, 43, 100]. В частности, влияние хитозана на организм животного было испытано на крысах, которых кормили в течение 6 нед смесью из крахмала и казеина с добавлением от 1 до 10% хитозана. Существенно отличались от контрольной группы только те животные, которые получали наиболее высокую добавку хитозана. В другом опыте хитозан орально вводили в течение 19 дней мышам (18 г в день на 1 кг массы тела). Патологические изменения у мышей не обнаружены. Также положительными были результаты кормления в течение 12 нед радужной форели смесью из рыбной муки, минтаевого фарша и хитозана [63]. Хитин и хитозан эффективны как диетическая волокнистая масса. Добавление ее в пищу животным в количестве 10 % не нарушает их роста и поведения.

Присутствие не более 5% хитозана в корме, осажденном из сточных вод пищевых предприятий и содержащем протеин и жир, не оказывает отрицательного влияния на рост, состав крови и печени подопытных животных.

В ТИНРО на молоди тихоокеанских лососевых были проведены биологические испытания рыбного корма, содержащего хитозан в количестве 0,42%. При этом патологических изменений функций кроветворных органов, почек, печени, сердца не обнаружено.

Во Владивостокском государственном медицинском институте проведена гигиеническая оценка хитозана в условиях хронического (в течение 11 мес) экспери-

мента. Установлено, что хитозан не вызывает изменений в состоянии подопытных животных, которые могли бы свидетельствовать о его неблагоприятном влиянии на различные системы и органы Животных при длительном потреблении. Хитозан обладает многосторонними свойствами, о чем свидетельствуют исследования липидного обмена, в частности, соотношение фосфолипидов в крови, а также соотношение липидных и азотистых фракций в печени. Полученные Данные согласуются с литературными. Так, известно, что предполагается использовать хитозан в пищевых продуктах как средство, снижающее содержание холестерина в крови [59].

Таким образом, данные гигиенической оценки хитозана позволяют сделать положительное заключение о возможности его использования в пищевых целях. Более того, можно считать целесообразным включение пищевых продуктов с использованием хитозана в рацион диетического и лечебного питания с целью нормализации липидного обмена.

Согласие Управления по контролю за качеством пищевых продуктов, медикаментов и косметических средств при Министерстве торговли США на применение хитозана как пищевой добавки подтверждено в 1983 г, [102].

Таким образом, хитозан обладает способностью оказывать влияние на структуру рыбных продуктов. Перспективны следующие пути использования хитозана в качестве структурообразователя в технологии сырья водного происхождения: в качестве эмульгатора простых (вода-масло) и многокомпонентных (масляно-томатная заливка и т.п.) эмульсий; загустителя соусов, приправ, паштетов, паст; компонента панировочных сред при обжарке рыбы и морепродуктов; пищевого клея (связующего вещества) для придания продуктам с широким диапазоном влажности (10-80%) определенной формы и заданной структуры; гидрофобной добавки, повышающей водостойкость и прочность гранулированных кормов для аквакультуры, рыбных приманок и т.п.; связующего и пластифицирующего вещества при гранулировании рыбной муки; вещества для создания оболочек и покрытий при таблетировании и гранулировании материалов.

2.3. Полисахариды микробиологического происхождения

Многие виды микроорганизмов в процессе жизнедеятельности выделяют биокамеди, состоящие в основном из полисахаридов.

В течение последних 30 лет интенсивно ведется разработка технологий получения биокамедей в промышленных условиях. В настоящее время в коммерческих целях получают ксантан, рамзан, геллан, велан, керкогель R и др.

Ксантан. Камедь ксантан впервые была получена в конце 50-х годов и стала производиться в коммерческих масштабах с 1964 г. Ксантан образуется в результате брожения культуры *Xanthomonas campestris* в углеводных растворах, служащих питательной средой для микроорганизмов. Когда интенсивность брожения уменьшается, образовавшийся вязкий бульон пастеризуют, осаждают раствором изопропилового спирта, высушивают и измельчают [66]. Ксантан – это линейный полисахарид, содержащий большое число боковых трисахаридных цепей. Главная цепь имеет структуру целлюлозы, она построена из звеньев D-глюкозы, соединенных связями $\beta \rightarrow 1,4$, а боковые образуют два звена D-маннозы и одно звено глюкуроновой кислоты. К

Им присоединены ацетильные группы и группы пировиноградной кислоты. Благодаря такой структуре боковых цепей цепь ксанта не необычайно прочно защищена от химического и ферментативного гидролиза [84]. Молекулярную массу и свойства ксанта можно регулировать, изменяя условия жизнедеятельности ферментной среды. Этот же способ можно использовать для модификации ксанта и получения его производных.

Ксантан растворим в холодной и горячей воде, растворах сахара, молоке. Его 1%-ные растворы тиксотропны. Вязкость растворов высокая при температуре ниже 100 С. Изменение рН среды в пределах 1-13 существенного влияния на свойства ксанта не оказывает [59].

Растворы ксанта в воде проявляют необычное свойство - при механической нагрузке (размешивании, перекачивании насосом и т.д.) они утрачивают вязкость. Как только механическое воздействие заканчивается, моментально восстанавливается первоначальная вязкость [124]. Ксантан образует гель в присутствии муки тара и

других полисахаридов при температуре ниже температуры застудневания. Прочность геля увеличивается с ростом концентрации ксантана [126]. Ксантан способен стабилизировать эмульсии, проявляет антисинерезисный эффект [69]. Он несовместим с водорастворимыми спиртами, кетонами, гуммиарабиком при pH ниже 5 [126]. Вязкостные свойства растворов ксантана сохраняются при действии солей, высоких температур, ферментов и изменений pH, что очень важно при использовании этой камеди в различных технологических процессах [76].

Ксантан используется почти исключительно в комбинации с другими гидроколлоидами, особенно для получения структуры сгущенных пищевых продуктов, которые употребляются в холодном виде [101]. Применяется ксантан как загуститель при получении соусов, растворимых супов, кетчупа, замороженных продуктов [8]. Допустимая суточная доза потребления ксантана, установленная экспертным комитетом по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ 0-10 мг/кг массы тела [111]. Мировое потребление ксантана в 1986 г. составило 4000 т, тенденция на его увеличение составляет 5-6% в год [126].

Рамзан. Основная цепь биополимера состоит из D-глюкозы, D-глюкуроновой кислоты, D-глюкозной и L-рамнозной единицы с двумя глюкозными остатками боковой цепи. Хотя основная и боковые цепи отличаются от таковых ксантановой камеди, полная архитектура биополимера, имеющая вид повторяющейся единицы типа "гребня" или "подвески", является такой же, и это ведет к аналогиям в функциональности.

Однако растворы камеди рамзан более вязкие и устойчивы к действию температуры, чем растворы ксантановой камеди [76].

Велан. Основная цепь молекулы велана идентична цепи рамзановой камеди, но боковая цепь является либо единичной L-маннозной, либо единичной L-рамнозной.

Велан образует растворы, обладающие более высокой вязкостью, чем растворы ксантана и камеди рамзан. Вязкость растворов стабильна при нагревании до температуры 70°C и выдерживании при этой температуре в течение 1 ч [76].

Геллан. Геллан в отличие от ксантана, рамзана и велана не содержит боко-

вых цепей сахара, вместо этого у него имеются ацетильные и глицериновые заместители на глюкозном остатке в основной цепи полимера. Дифракция рентгеновских лучей на волокнах геллана показала структуру левосторонней трехскладчатой двойной спирали и возможно, что эта упорядоченная конформация является основой гелеобразования этого полисахарида [94].

Вязкость геллановой камеди очень низкая при повышенных температурах, а при комнатных - очень чувствительна к соли.

Геллан дает слабые гели в присутствии одно-, двух- и трехвалентных ионов. При нагревании водных растворов геллана до 70°C, введении соли и последующем охлаждении образуются гели.

Керкогель R. Биокамедь с коммерческим названием "керкогель R " производится микроорганизмами *Pseudomonas elodea*, собранными с водорослей, произрастающих в озерах штата Пенсильвания (ПИЛ). Рентгеноскопический анализ керкогеля R показывает, что его Молекулярная структура представляет собой двойную спираль, закрученную влево [36].

Керкогель R хорошо растворяется в воде при температуре 90°C (5 мин). Раствор переходит в гель при введении в него ионов металлов (кальция, натрия и др.) или углеводов с последующим охлаждением. Совершенно прозрачный гель образуется при концентрации керкогеля R 0,2% и ионов кальция - 0,008%. Двухвалентные металлы оказывают большее влияние на процесс гелеобразования, чем одновалентные.

Процесс гелеобразования происходит при температуре 30-40°C. Температура плавления такого геля 100°C и выше. При увеличении содержания катионов температура гелеобразования также повышается, при этом двухвалентные ионы дают больший эффект повышения температуры, чем одновалентные. Кроме того, чем выше концентрация керкогеля R и ионов металлов, тем выше термостойкость геля. Гель может выдерживать температуру 121 °C в течение 10 мин.

Гель стабилен в широком диапазоне pH (3-9), но в кислой среде его стабильность уникальна. Об этом свидетельствуют данные исследования прочности геля различных полисахаридных структурообразователей, которые подвергали тепловой

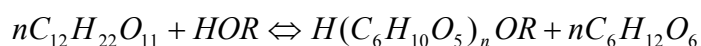
обработке в течение 45 мин при 80 °С и pH 3,8-4,0. Остаточный коэффициент прочности геля составил. В использовании керкогеля R 81% (каррагена - на 56%, агара - 62.1%).

Керкогель R обладает крайне высокой устойчивостью к ферментам (пептидазе, амилазе, целлюлазе, протеазам, липазам).

Керкогель R совместим с ксантаном, мукой из бобов рожкового дерева, желатином.

Рекомендуется применять керкогель R как гелеобразователь в количестве 0,2-0,4% [36].

Леван. Это полисахарид бактериального происхождения. Он производится в промышленном масштабе из сахарозы при помощи бактерий *Aerobacter Levanicum*. Полисахарид построен из -D-фруктофуранозы. Линейная цепь содержит β -2,6-гликозидные связи. Реакция перегликозидирования левана протекает следующим образом [84]:



Декстран. Декстран $(C_6H_{10}O_5)_n$ - это высокомолекулярный полимер с длинной разветвленной цепью, состоящей из глюкозы, соединенной главным образом $\alpha \rightarrow 1,6$ -гликозидными и в меньшей мере $\beta \rightarrow 1,4$ и $\alpha \rightarrow 1,3$ гликозидными связями. Молекулярная масса декстрина от 20000 до 200000. Он представляет собой аморфный светло-желтый или белый порошок, образующий в воде коллоидный раствор. Декстран образуется из сахарозы под действием бактерий *Leconostoc mesenteridei* [84].

Курдлан. Нейтральный бактериальный гелеобразующий 1,3- β -D-глюкан [94]. Синтезируется в большом количестве мутантом *Alcaligenes foecalis* var. *mixogenes*. Степень полимеризации приблизительно 135.

Глава 3. СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ БЕЛКИ

Белки - наиболее широко применяемые в пищевой технологии структурообразователи. В пищевых продуктах белки определяют только пищевую ценность, но и формируют их структуру, обеспечивающую заданные потребительские свойства. Способность белков оказывать влияние на структуру продуктов связана с такими их функциональными свойствами, как хорошая растворимость в водных средах, возможность образовывать суспензии и гели, стабилизировать эмульсии и пены, проявлять адгезионные свойства и др. В производстве пищевых продуктов заданного состава и свойств белки, как правило, применяются в виде концентратов и изолятов, выделенных из доступного сырья (малоценной в технологическом отношении рыбы, отходов переработки рыбы и теплокровных животных, отходов переработки молока, а также сои, пшеницы и др.). В состав рецептурных композиций для придания требуемой консистенции готовым продуктам они входят в количестве 0,5-30%, выполняя при этом функции как структурообразователей, так и источников заменимых и незаменимых аминокислот. Из применяемых в пищевой технологии белков наибольшее распространение получили белки, выделяемые из растительного (соя, пшеницы, сафлора) и животного (тканей теплокровных животных, гидробионтов, молока) сырья.

3.1. Белки животного происхождения

Рыбные белковые концентраты (РБК) и рыбные белковые изоляты (РБИ). Производство этих белковых препаратов постоянно возрастает. Наиболее крупными производителями их являются Япония, США, Норвегия, Польша, Германия. Связано это не только с высокой пищевой ценностью и структурообразующей способностью РБК и РБИ, но и с происшедшими изменениями в сырьевой базе рыбной промышленности. Так, к началу 80-х годов доля мелких и пониженной товарной ценности рыб достигла в общих уловах 50% [10]. В то же время эти рыбы содержат 16-22% азотистых веществ. Известно, что доля миофибриллярных белков со структурообразующей способностью достигает у некоторых рыб (например, у трески) до 16% общего количества белка [10].

Для производства РБК на практике чаще применяют экстракционный способ, а также ферментативный или комбинированный способы. При экстракционном способе рыбное измельченное сырье в сыром или вареном виде многократно обрабатывают растворителями (этанолом, изопропанолом, этилендихлоридом и др.) при температуре их кипения (71-90°C) до остаточного содержания липидов в сухом продукте 0,30-0,75%. Однако РБК, полученные этим способом, плохо набухают в воде, не проявляют эмульгирующей и пенообразующей способности, поэтому применение их в качестве структурообразователей затруднительно. Используются они, как правило, в качестве белковых обогатителей.

Заслуживает внимания производство гранулированного РБК, обладающего высокой способностью к набуханию (маринбиф). Технология его получения включает приготовление рыбного фарша, его промывку пресной водой, перемешивание в куттере с поваренной солью (7,5 г/кг) *питьевой* содой (2-3 г/кг), экструзию пастообразной массы через решетку с диаметром отверстий 3 мм, выдержку в течение 15-20 мин в ванне с 95%-ным этиловым спиртом для денатурации белков поверхностных слоев волокон и обезжиривания, охлаждение до температуры 4-6°C, центрифугирование волокон для удаления спирта, сушку гранул продукта в потоке воздуха при температуре 32-37° C в течение 5-8 ч до содержания влаги 9-10 %. Выход РБК составляет около 10% массы рыбного фарша, содержание липидов в нем - 0,15-0,20%. Через 3-4 ч после погружения маринбифа в холодную воду (5 л воды на 1 кг маринбифа) его масса увеличивается почти в три раза, а содержание влаги достигает 70-76% . Регидратированным маринбифом можно заменять до 30-45% мяса при изготовлении брикетированного фарша или 30% мяса при изготовлении сосисок [74].

При ферментативном способе производства РБК применяют ферменты, которые, гидролизуя белки тканей рыбы, повышают их растворимость, а также способствуют более легкому и полному отделению липидов. При этом способе используются собственные ферментные системы рыб, а также ферменты, вырабатываемые организмами животных или микроорганизмами.

В комбинированном способе получения РБК сочетаются элементы ферментативного и экстракционного способов. Например, известна технология получения

РБК, проявляющего свойства структурообразователя, из жирной (содержание липидов 8-18%) балтийской кильки. Способ включает измельчение рыбы, автолиз в течение до 6 *сут* при температуре 40-60°C, отделение костей, центрифугирование, обесцвечивание осадка перекисью водорода, двухкратную промывку водой, обработку холодным этиловым спиртом, бензином и горячим спиртом, сушку и измельчение. РБК на данной стадии обработки не проявляет функциональных свойств, поэтому его подвергают щелочному гидролизу в течение 20 *мин* при температуре 70°C. В результате получают хорошо растворимый в воде продукт, обладающий высокой эмульгирующей способностью [116].

Выход РБК в зависимости от вида сырья и способа получения составляет 15-18%, содержание белка в нем 60-08%, липидов 0,2-0,5%.

РБК, растворимые и проявляющие эмульгирующую способность, используют для получения заменителей коровьего молока для вскармливания телят.

РБИ превосходят концентраты как по пищевой ценности, так и по функциональным свойствам [10]. При их производстве обычно выделяют миофибриллярные белки, так как они в большей степени проявляют структурообразующие свойства, не имеют вкуса, запаха и лучше хранятся, чем фракция саркоплазматических белков. Технология РКП включает четыре основных процесса: растворение белка в среде с определенным рН, отделение от раствора плотного осадка, осаждение белка из раствора в виде творожистого осадка посредством изменения рН, температуры или другим способом, очистку и высаживание белки. Для выделения миофибриллярного белка измельченное мясо рыбы 80 перемешивают с 0,1 н. раствором поваренной соли (соотношение рыбы и раствора 1:4) в течение 10 *мин*, после чего смесь разделяют центрифугированием для удаления небелковых азотистых веществ, саркоплазматических белков, липидов. Миофибриллярную фракцию белков повторно смешивают с 0,1 н. раствором поваренной соли (соотношение белка и раствора 1:2), а затем с водой, взятой в том же соотношении. Для отделения остаточных количеств саркоплазматических белков и липидов смесь повторно центрифугируют. При использовании жирного сырья миофибриллярный белок обезжиривают пропанолом и сушат в распылительных или сублимационных сушилках [10].

При хранении РБИ вследствие гидролизных и денатурационных процессов изменяются такие структурные характеристики, как растворимость, набухаемость, эмульгирующая способность. Так, набухаемость после двухмесячного хранения снижается на 25%, после шестимесячного - на 30-38%. Эмульгирующая способность РБИ в процессе хранения уменьшается на 20 и 60% после двух- и шестимесячного хранения соответственно [15]. Для улучшения функциональных свойств миофибриллярных белков, стабилизации в хранении их модифицируют путем ферментативной или химической обработки.

Содержание белка в РБИ 88-93%. Отношение количества незаменимых аминокислот к их общему содержанию в РБИ выше, чем в РБК **РБИ** хорошо растворяются в воде, обладают эмульгирующей способностью, которая в 3,3 раза выше, чем у казеината натрия, и в 2 раза выше, чем у изолята соевого белка.

РБИ, проявляющие функциональные свойства, применяют для частичной замены яичного белка при производстве майонеза, суфле, взбитых продуктов (коктейлей, кремов). Их также используют для улучшения реологических свойств пастообразных изделий, колбас, сосисок

Коллаген и желатин. Коллаген - самый распространенный белок в природе, являющийся структурным элементом кожи, костей, сухожилий, хрящей, соединительных пленок. Он представляет интерес как источник получения желатина, а также как компонент, влияющий на структурные свойства мяса и определяющий его жесткость, нежность, разжевываемость. На долю коллагена приходится около 30% общего количества органической материи и 60% белковых веществ, содержащихся в тканях млекопитающих [36] (табл. 10). Известно, что в мышечной ткани хека содержится 1,71-1,75% коллагена [108].

Содержание коллагена в спинных мышцах меняется в зависимости от вида от 1,6 до 12,4% общего количества белка в ткани. Отмечена взаимосвязь между содержанием коллагена и плотностью сырого мяса рыбы: чем оно выше, тем плотнее сырое, мясо. Однако такой взаимосвязи между содержанием коллагена и плотностью мяса рыбы, прошедшего тепловую обработку, не обнаружено.

Таблица 10. Содержание коллагена в тканях камбалы, трески, наваги и минтая

Вид рыбы	Мясо	Кожа	Плавники	Хребтовая кость
Камбала	$\frac{0,55 - 1,78}{8,67 - 9,47}$	$\frac{14,71 - 16,10}{56,69 - 62,21}$	$\frac{6,88 - 9,77}{28,23 - 30,52}$	$\frac{4,44 - 5,94}{16,63 - 19,76}$
Треска	$\frac{2,94 - 3,27}{15,12 - 15,84}$	$\frac{13,49 - 13,93}{51,27 - 53,80}$	$\frac{9,49 - 10,82}{35,72 - 35,80}$	$\frac{7,63 - 8,49}{22,50 - 23,63}$
Навага	$\frac{1,05 - 1,50}{5,15 - 5,39}$	$\frac{14,10 - 15,93}{49,08 - 53,80}$	$\frac{8,82 - 8,99}{26,53 - 27,55}$	$\frac{6,94 - 7,28}{20,17 - 23,34}$
Минтай	$\frac{4,38 - 5,00}{22,69 - 23,59}$	$\frac{19,70 - 20,09}{66,70 - 65,41}$	$\frac{10,32 - 10,98}{36,91 - 37,53}$	$\frac{3,89 - 5,02}{19,91 - 22,30}$

Примечание. Над чертой даны пределы содержания коллагена во влажном материале в процентах, под чертой — в пересчете на сухое вещество.

Предполагается, что на структуру мяса влияют растворимый белок, желатин и претерпевшее усадку волокно, сформировавшееся из коллагена мышц, денатурированных при нагревании. Поэтому логично предположить, что мышечный коллаген частично влияет на степень плотности приготовленного мяса рыбы [96].

Коллаген проявляет гетерогенность; известно примерно 10 различных типов его, характерных для животных тканей, из которых наиболее распространен коллаген типа I, состоящий из тропоколлагеновых моносперов. Любой мономер тропоколлагена состоит из трех полипептидных цепей, каждая из которых включает 95000 D.

В коллагене типа I тропоколлагеновый мономер состоит из 2а-1 и 1а-2 цепей. Каждая цепь свернута в спираль левого кручения с тремя аминокислотами на витке, а все три цепи представляют собой винтовую спираль правого кручения [98].

Последовательность аминокислот указывает на то, что на 50-60% α -цепь представлена повторяющимся трипептидом с общей формулой глицин-х-у, где х - обычно пролин и у - оксипролин. Эта последовательность уникальна среди белков и вынуждает полипептид принять спиралевидную структуру из-за пространственного

отталкивания, возникающего между пирролидиновыми концами пролиновых остатков [98]. Существуют приблизительно три аминокислотных остатка на завиток, и каждый остаток занимает около 3,12 Å.

Тропоколлагеновые волокна спонтанно связываются в параллельные ряды для формирования коллагеновых волокон. Причем водородные связи в пределах и между цепями являются главными факторами в структурной устойчивости тропоколлагена и коллагена. Водородная связь направлена поперечно по отношению к продольной оси тропоколлагенового стержня. Кроме того, структура коллагена стабилизируется и усиливается вследствие образования ковалентных поперечных связей. Возникают как внутримолекулярные, так и межмолекулярные поперечные связи. Внутримолекулярные связи в коллагене имеются между двумя смежными группами лизина или гидроксизина. Степень и тип образования поперечных связей изменяются в зависимости от функции мышцы. Волокна, несущие напряжение, содержат коллаген с высокой частотой поперечных связей. Количество последних увеличивается с возрастом животного. Поэтому коллаген легче экстрагируется из тканей молодых животных и рыб. Этим также объясняется жесткость мяса старых животных.

Когда тропоколлаген нагревают, спиралевидность структуры уменьшается. Этот структурный переход осуществляется быстро и при определенных температурах для каждого тропоколлагена. Температура, при которой половина спиральностей теряется, называется температурой плавления (T_m) и характеризует стабильность спиральной структуры. Коллагены из рыбы имеют более низкий предел T_m , чем таковые из теплокровных животных, например, для коллагенов из тканей телят, акулы и трески T_m составляет 32,29 и 16°C соответственно [98].

Коллаген I кожи костистых рыб характеризуется частой встречаемостью молекул, состоящих из трех генетически различающихся α -цепочек, гетеротримера $\alpha 1 \alpha 2 \alpha 3$; среди изученных позвоночных животных цепочка $\alpha 3$ отмечена лишь у костистых рыб.

В целом коллагены мышечной ткани костистых рыб, полученные методом электрофореза, идентичны соответствующим коллагенам типа I из кожи и имеют

сходный аминокислотный состав. Однако коллагены мышечной ткани рыб более устойчивы к тепловой денатурации (более 1°C), чем коллагены кожи, что объясняется более высокой степенью гидроксирования пролина в мышечном коллагене. Термальная устойчивость мышечного коллагена определяется видом рыбы и по мере ее возрастания рыб можно расположить в следующем порядке: карп, угорь, скумбрия, сайра, кета.

Составы субъединиц коллагенов I из мышечной ткани и кожи являются идентичными у угря, скумбрии, сайры и карпа и различаются у сеты. У последней коллаген кожи состоит из $\alpha 1 \alpha 2 \alpha 3$ гетеротримеров, а основная часть мышечного коллагена - из $(\alpha 1)_2 \alpha 2$ гетеротримеров[96].

Из приведенных данных видно, что коллагены разного "происхождения" дают желатин с различными свойствами.

При превращении коллагена в желатин начальная пространственная структура разрушается в различных точках. Спираль тропоколлагена могут находиться в областях, либо связанных поперечными связями, либо в полностью разделенных, образуя гетерогенную совокупность молекул. Степень разрушения начального коллагена зависит от его структуры и интенсивности воздействия. Поэтому желатин может состоять из полностью разделенных тропоколлагеновых полипептидов, неупорядоченно связанных поперечными связями подгрупп и нескольких свободно ассоциированных цепей коллагена [98].

Производство желатина включает четыре основных этапа [49]: подготовку коллагенсодержащего сырья к извлечению желатинизирующих веществ; извлечение последних из сырья в виде водных растворов (бульонов); очистку, концентрирование и подготовку бульонов к сушке; сушку желатина. К подготовительным операциям относятся измельчение, обезжиривание, мацерация и золка коллагенсодержащего сырья.

Измельчение сырья проводят с целью обеспечения высокой скорости диффузии при проведении таких технологических операций, как обезжиривание, мацерация, золка, обработка щелочью, извлечение желатина. Пасту дробят с помощью молотковых, вальцовых и гребенчатых дробилок. Мягкое сырье измельчают на волч-

ках или дисковых резательных машинах. Измельченное сырье обезжиривают одним из способов: горячей водой, экстракцией летучими растворителями и гидромеханически.

Мацерацией кости называют обработку ее слабым раствором соляной кислоты с целью последующего выделения желатина при более мягком режиме. Под действием кислоты происходят деминерализация кости и набухание коллагена. Оптимальными условиями процесса являются концентрация кислоты 5%, температура 15°C, продолжительность мацерации от 5 до 15 сут в зависимости от вида сырья и степени его измельчения.

Обработка сырья щелочью (золка) осуществляется с целью разрушения морфологических структурных элементов ткани, расщепления вредных и балластных примесей и расшатывания связей между полипептидными цепями. В качестве щелочного раствора используют, как правило, гидроксид кальция. рН зольной жидкости 12-12,5, оптимальная температура около 15°C.

Желатинизирующие вещества извлекают путем варки предварительно подготовленного сырья в котлах с паровой рубашкой. Число фракций варок от четырех до шести. Температура варки первой фракции не выше 60° С, а каждой последующей фракции - на 5° С выше, чем предшествующей. Общая продолжительность варки 36 ч (шесть фракций). Желатиновые бульоны первых четырех фракций используют для выработки пищевого желатина.

Полученные бульоны осветляют с помощью активированного угля и упаривают до содержания сухих веществ 20-25 %. Желатинизация заключается в переводе бульона из состояния золя в состояние геля. Необходимость такого перевода связана с тем, что желатин обезвоживают сушкой в студнеобразном состоянии. При использовании распылительной сушки необходимость в желатинизации бульонов отпадает. Скорость застудневания бульонов зависит от концентрации, температуры, наличия в бульоне посторонних веществ.

Желатин сушат в канальных или туннельных сушилках при температуре воздуха 35-40° С в течение 14-24 ч.

Молекулярная масса желатина очень изменчива и составляет в среднем

100000 *D* [98].

Желатин проявляет при определенных условиях способность к гелеобразованию. В водных растворах макромолекулы желатина, как было описано ранее, находятся в виде клубков (гибкие цепи). Однако при температуре 35-40°C в макромолекулах желатина имеет место конформационный переход "клубок - спираль" (жесткая цепь), в результате чего система переходит в гелеобразное состояние. Это связано с образованием внутримолекулярных водородных связей между карбоксильным кислородом и амидным водородом звеньев полипептидной цепи [36]. Однако одним конформационным переходом макромолекул желатина из клубка в спираль, нельзя достаточно полно объяснить явление гелеобразования. На этот счет существует две гипотезы: согласно первой спирализованные макромолекулы подвергаются локальной кристаллизации, согласно второй гипотезе макромолекулы желатина при охлаждении теряют растворимость вследствие перехода в жесткую конформацию. Это обуславливает распад системы на две фазы и образование пространственной структуры, основой которой является концентрированная полимерная фаза. К сожалению, единой точки зрения на причину гелеобразования пока что нет.

Физические свойства гелей желатина зависят от концентрации белка, размера молекулярного порядка компонентов, температуры, присутствия солей и других реагентов. Прочность и жесткость гелей из желатина пропорциональны концентрации белков и увеличиваются с ростом молекулярной массы полипептидов.

Температура плавления желатина также повышается с увеличением молекулярной массы в пределах узкого ряда от 70000 до 100000 *D* [98].

Средние соли могут повышать или снижать температуру застудневания. По интенсивности снижения последней анионы можно расположить в следующем порядке: сульфат > цитрат > ацетат > хлорид > хлорат > нитрат > бромид > йодид.

pH влияет на прочность геля в небольшой степени, что указывает на незначительный вклад ионных взаимодействий. Максимальная жесткость появляется в основном при pH 5-10. На жесткость гелей влияют ионная сила и присутствие Сахаров. Низкие концентрации сахарозы (0,02-0,03M) увеличивают время застудневания, в то время как высокие ее концентрации (0,1M) способствуют быстрому формиро-

ванию структуры геля [98].

В водных растворах желатин подвергается интенсивному гидролизу до соединений с малой молекулярной массой. Гидролиз происходит интенсивнее при высоких температурах и экстремумах pH. Сухой желатин обладает склонностью к потере растворимости во время хранения, особенно при высоких температурах (около 40°C) и влажности. Он очень чувствителен к деградации протеолитическими ферментами. Поэтому его нельзя применять в сочетании с такими продуктами, как ананасы или папайя, содержащими ферменты бромелин и папаин.

Для отечественной кондитерской промышленности желатин выпускают трех марок (13, 11, 10), различающихся по качеству. Лучшим является желатин марки 13, который должен быть бесцветным, без вкуса и запаха, содержать влаги не более 16%, золы - не более 2%. Прочность студня с массовой долей желатина 10% должна быть не менее 13 Н, а температура плавления не ниже 32°C. Растворы желатина должны быть прозрачными с pH (1%-ных р-ров) от 5 до 7; продолжительность растворения желатина не более 25 мин. Наличие в желатине солей тяжелых металлов, посторонних примесей не допускается.

Желатин - естественный компонент пищевых продуктов, поэтому ограничений по его применению нет. Однако следует учитывать, что продукты, содержащие желатин, могут иметь посторонний, не свойственный им привкус; кроме того, они в большей степени подвержены микробиологической порче [47].

Желатин широко используют в пищевой промышленности как загуститель, добавляя его в различные композиции в количестве 1,5 -2,5%. Он обладает хорошими эмульгирующими и пенообразующими свойствами. В частности, желатин используют при производстве мясных и рыбных продуктов для стабилизации их структуры. При производстве мороженого применяют 0,2-0,5%-ные растворы желатина с целью придания гладкости и контроля размеров кристаллов льда [98, 101].

Казеин. Белки молока представлены в основном казеином (80-83%) и сывороточными белками. Основными компонентами казеина являются α_{31} , -b- и К-казеин, на которые приходится около 95% казеиновой фракции белков молока [51].

Известно, что белки присутствуют в молоке в виде глобул (мицелл, субми-

целл) с высоколиофилизированными поверхностями. Что касается казеина, то 75-98% его находится в составе крупных коллоидных частиц - мицелл, а остальные 10-20%- в растворенном виде.

Способ получения казеина предусматривает его осаждение из обезжиренного молока при изоэлектрической точке (рН 4,6) и температуре 20°C. Осаждение осуществляют добавлением кислоты, солей кальция, молочнокислых бактерий, реннина. В зависимости от реагентов, используемых для осаждения, выпускают солянокислый, молочнокислый, хлорокальциевый и другие виды казеина. Осажденный казеин промывают и сушат, получая продукт в виде изоэлектрического изолята белка.

Функциональные свойства казеина зависят от вида осадителя и режима осаждения, способа промывки, сушки и других технологических процессов. С целью регулирования функциональных свойств осажденный казеин предварительно нейтрализуют и растворяют, смешивая с карбонатом натрия или добавляя натриевую, калиевую или кальциевую щелочь до рН 6-7 с последующей сушкой, получая так называемые казеинаты. Также для регулирования функциональных свойств казеина применяют его частичный гидролиз, обычно ферментативный. Казеин и казеинаты содержат (%): белка 89-95; золы 2,2-7,5; лактозы 0-0,2; липидов 3-1,5; натрия 0,02-1,3; кальция 0,08-3,0; фосфора 0,8-1,5. Они имеют влажность 4-12% [51].

Растворы казеина при определенных условиях переходят в гелеобразное состояние. При этом в образовании структуры геля казеина (трехмерная) важную роль играют водородные связи, в то время как роль дисульфидных связей незначительна [25].

Процесс структурообразования геля развивается во времени и достигает максимума при температуре 20°C через 10-12 *сут.* Пространственная структура геля возникает при определенной концентрации макромолекул белка, составляющей 15 г/100 *мл.* С повышением концентрации белка скорость гелеобразования возрастает вследствие увеличения числа контактов межмолекулярных пространственных связей. При этом низкоконцентрированные системы имеют коагуляционные структуры, а концентрированные гели - конденсационнокристаллизационные структуры, не обладающие тиксотропией [25].

В пищевой технологии казеин используют как эмульгатор и загуститель. Эмульгирующие свойства казеина обусловлены его рыхлой молекулярной структурой: на границе раздела воды и масла подвижные гидрофильные и гидрофобные радикалы аминокислот интенсивно приобретают различную направленность. Однако эмульгирующая способность казеина при pH, близком к изоэлектрической точке, низкая [2].

На основе функциональных свойств казеина разработаны рецептуры майонезных соусов, кондитерских жележных изделий.

3.2. Белки растительного происхождения

Белки сои. Соевые белки производятся в значительно больших количествах, чем другие пищевые белки. Среди белковых продуктов, вырабатываемых из бобов сои, широкое применение находят обезжиренная мука, белковые концентраты и изоляты.

В сое содержится свыше 30% белка, который представляет основную ценность, около 20% липидов, а также значительное количество лецитина, витаминов и минеральных веществ. По составу белок сои близок к белку молока. В нем содержатся почти все основные аминокислоты, поэтому он обладает повышенной пищевой ценностью [30].

Технология получения обезжиренной соевой муки включает следующие операции: измельчение бобов, удаление оболочек, экстракцию, удаление растворителя, помол. Как правило, экстракцию проводят гексаном. Удаление растворителя осуществляется тремя способами: обработкой обезжиренной соевой муки перегретыми (до 71-82°C) парами гексана, обработкой водяным паром или обжариванием. Последний способ часто называют тестированием. В зависимости от способа обработки получают продукт разной степени денатурации, а соответственно, - и различных функциональных свойств.

В состав обезжиренной соевой муки входят вода (8%), зола (5,6), липиды (2,0), клетчатка (3,3), белок (51,1), прочие безазотистые вещества (30,0%) [30].

Обезжиренная соевая мука служит сырьем для производства белковых кон-

центратов и изолятов. При получении концентрата обезжиренную соевую муку обрабатывают экстрагентами для удаления пигментов, липидов, ароматических и вкусовых веществ, а также их предшественников. Экстракцию осуществляют либо водным 60-80%-ным этанолом, либо раствором кислоты с pH 4,5-4,6 или водой после термоденатурации белка паром. Последний способ дает возможность получать концентрат с наиболее выраженными функциональными свойствами. По окончании экстракции и после удаления экстрагента твердый остаток промывают, нейтрализуют и сушат. Выход белкового концентрата составляет 60-70% массы обезжиренной муки. В нем содержится (%): белка 70-72; воды 3,1-6,7; липидов 0,3-1,2; золы 3,6-5,7 [51].

При производстве изолятов соевый белок экстрагируют из обезжиренной муки 10-кратным количеством щелочи при pH 7-9, температуре 50-60°C и перемешивании. Затем экстракт отделяют от плотного остатка, фильтруют и в нем осаждают белок при pH 4,5-4,6. Осадок белка отделяют от жидкой фракции (сыворотки), промывают раствором кислоты с pH 4,5-4,6 и высушивают. Такой изоэлектрический белок имеет низкую растворимость в воде, поэтому его нейтрализуют, добавляя раствор щелочи (натриевой, калиевой и др.). Полученный раствор белка высушивают, получая так называемые протеинаты. Для регулирования функциональных свойств белковых изолятов применяют частичный гидролиз протеолитическими ферментами, термообработку, мембранную технологию концентрирования и очистки белка. Выход белковых изолятов сои составляет по белку 76-85%. Изоляты содержат (в %): белка 73-78; липидов 1,9-9,8; золы 3,5-4,2; углеводов общих 4,8-7,5 [51].

Как структурообразователи белковые соевые концентраты и изоляты применяются в качестве загустителей и эмульгаторов. Показано, что высокими эмульгирующими свойствами обладают соевые изолированные белки (протеинаты натрия и калия, полученные распылительной сушкой). Применение этих препаратов взамен яичного порошка позволило снизить количество растительного масла в майонезе с 65 до 46% [14]. Однако следует учитывать, что эмульгирующая способность соевых белков при pH, близком к изоэлектрической точке, низкая [2].

При исследовании эмульгирующих свойств соевого белка, вносимого в

эмульсионные системы совместно с казеином, установлено, что на поверхности масляных шариков адсорбируется только казеин, а соевый белок полностью остается в растворе. Объясняется это тем, что казеин, обладая подвижной рыхлой структурой, сразу же с началом эмульгирования образует на поверхности раздела фаз адсорбционные слои, в то время как соевый белок, имея сравнительно твердую молекулярную структуру, практически теряет возможность быть адсорбированным масляными шариками и остается в водной фазе [2].

Глава 4. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛИ

Из приведенных в предыдущих разделах данных видно, что белки и полисахариды, используемые в качестве структурообразователей, применяются в виде чистых препаратов, выделенных из различных видов сырья. Технологии получения чистых белковых концентратов и изолятов, полисахаридных структурообразователей довольно сложны, дорогостоящи и экологически неблагоприятны. В то же время некоторые из этих видов сырья являются ценными в пищевом отношении продуктами и могут быть включены в рецептуры вновь создаваемых изделий для обогащения их необходимыми нутриентами и обеспечения заданных структурных свойств. Это относится прежде всего к таким источникам сырья, как мышечная ткань рыбы и теплокровных животных, морская капуста, горох, рис, пшеничная мука и др.

При обобщении литературных данных, а также полученных нами научных результатов становится очевидной целесообразность использования нативных продуктов, содержащих функциональные компоненты в качестве структурообразующих добавок [6, 40].

4.1. Нативные продукты

Мышечная ткань рыбы. Нами исследовались эмульгирующие свойства измельченной мышечной рыбной ткани. Для определения ее оптимальной дозировки, обеспечивающей заданную стабильность и консистенцию эмульсии, готовили шесть образцов с содержанием мышечной ткани от 3 до 25%. Органолептическая оценка образцов показала, что существенных различий по внешнему виду они не

имеют (молочно-белого цвета, однородные). Что касается консистенции, то она была жидкой у эмульсий с содержанием мышечной ткани менее 1% и пастообразной - при более 15%. От содержания мышечной ткани зависит и стабильность эмульсий: они становятся стабильными при введении измельченной мышечной ткани более 10%

Влияние предварительной обработки мышечной ткани рыбы на стабильность эмульсии при содержании ткани в эмульсии 10% приведено ниже.

Характеристика мышечной ткани рыбы	Стабильность (количество мяса после центрифугирования), %
После замораживания и хранения при температуре минус 18 °С	Эмульсия расслаивается сразу после приготовления
Ткань соленой рыбы, содержание поваренной соли 12%	То же
Ткань термически обработанной (при температуре 100°С) рыбы	„
Ткань свежей рыбы (камбала)	0,8

Согласно этим данным стабильную эмульсию можно получить только при использовании свежей ткани, в которой белки не денатурированы. Именно в таком состоянии подвижные и гибкие макромолекулы белков способны образовывать адсорбционные слои на границе раздела двух фаз и формировать ячеистую структуру геля.

На эмульгирующую способность измельченной ткани рыбы влияет не только вид ее предварительной обработки, но и соотношение водной и масляной фаз (рис. 10).

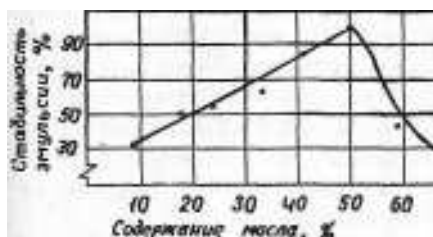


Рис. 10. Влияние количества масла на стабильность эмульсий (эмульгатор - измельченная

На рис. 10 видно, что наибольшей стабильностью (наибольшим процентом нерасслоившейся эмульсии после нагрева и центрифугирования) обладают эмульсии, содержащие 45-55% масла. Снижение или увеличение количества масла в эмульсии выше указанных пределов ведет к их дестабилизации.

По-разному реагируют эмульсии, содержащие рыбную ткань (15% минтая), на действие электролитов. Добавление к эмульсии поваренной соли (от 1 до 6%) повышает ее стабильность и значительно увеличивает вязкость. По-видимому, поваренная соль оказывает положительное действие на процесс гелеобразования, как и при введении ее в фарш сурими [18].

Добавление к эмульсии уксусной кислоты даже в небольших количествах (0,2%; pH 4,95) ведет к ее разрушению, и это проявляется в большей степени с ростом дозировки кислоты. Дестабилизация эмульсии в данном случае объясняется следствием ионной (кислотной) денатурации белка и потерей им функциональных свойств.

Таким образом, литературные данные и результаты наших исследований показывают, что измельченная мышечная ткань рыбы проявляет уникальные в отношении многофункциональности структурообразующие свойства. Возможно ее использование в качестве гелеобразующего, эмульгирующего и связующего вещества.

Морская капуста. Как было показано выше, в качестве структурообразователей выделенные из водорослей альгинаты применяются только в химически чистом виде. Однако выделения из водорослей альгиновой кислоты и перевод ее в солевую форму - сложный, трудоемкий, энергоемкий и экологически небезвредный процесс. Кроме того, при выделении альгиновой кислоты теряются другие ценные компоненты водорослей, в частности, минеральные и азотистые вещества, витамины. В то же время в тканях водорослей альгиновые кислоты находятся в форме калиевых, натриевых или кальциевых солей, входящих в состав клеточных стенок, локализованных в межклеточных пространствах слизевых каналов [32]. В связи с этим представляется целесообразным использование в качестве структурообразователя не извлеченного альгината натрия, а морской капусты, в состав кото-

рой входят альгиновая кислота, альгинаты натрия, калия и кальция. Подобный подход был применен при разработке способа получения майонеза, в котором с целью повышения биологической ценности и одновременного удешевления продукта в качестве загустителя предусмотрено использование гомогенизированной морской капусты [3]. При этом в состав майонеза, помимо загустителя - морской капусты, входит эмульгатор - сухое обезжиренное молоко.

Была исследована эмульгирующая способность тонко измельченной морской капусты при внесении ее в смесь, состоящую из воды и растительного масла, взятых в соотношении 1:1 (табл. 11).

Таблица 11. Влияние дозировки измельченной морской капусты на стабильность эмульсий

Дозировка морской капусты, %	Стабильность эмульсий, %	Характеристика эмульсий
0	0	Эмульсия не образуется
5	0	То же
10	0	„
15	0	„
20	0	„
25	0	„

Как показывают данные табл. 11, тонко измельченная морская капуста эмульгирующих свойств не проявляет независимо от ее содержания в эмульсии.

Исследовали связующую способность тонкоизмельченной морской капусты при внесении ее в рыбный фарш (табл. 12). При подготовке образцов фарш и морскую капусту тщательно перемешивали и определяли структурные свойства (ВУС и предельное напряжение сдвига на пенетрометре МТИММП) до и после термической обработки.

На основании полученных данных можно сделать вывод о положительном влиянии внесенной морской капусты на структурные свойства фарша из рыбы как до, так и после термической обработки. При увеличении дозировки измельченной морской капусты от 0 до 40% по массе в сыром фарше ВУС повышается на 23,4%, в

бланшированном -на 12,3% выход фарша после бланширования увеличивается на 9,2%; предельное напряжение сдвига в обоих случаях снижается.

Таблица 12. Изменение структурных показателей фарша до и после бланширования в зависимости от дозировки морской капусты

Дозировка морской капусты в фарше, % по массе	Выход фарша после бланширования, %	ВУС, %	ПНС, Па
Фарш из свежей сельди			
0	91,8	$\frac{66,42}{63,23}$	$\frac{863}{26503}$
15	96,2	$\frac{74,04}{68,62}$	$\frac{820}{15037}$
40	100,0	$\frac{89,83}{75,57}$	$\frac{724}{6411}$
Фарш из мороженого минтая			
0	76,9	$\frac{68,92}{45,30}$	$\frac{664}{11278}$
20	89,2	$\frac{73,90}{54,68}$	$\frac{621}{7961}$
40	95,0	$\frac{78,15}{58,88}$	$\frac{447}{6252}$

Примечание. Над чертой приведены показатели до бланширования, под чертой — после такой обработки.

Связующая способность тонко измельченной морской капусты проявляется не только при использовании фарша из свежей рыбы, когда белковые структуры находятся в нативном состоянии. Но, как показывают результаты исследований (см. табл. 12), внесение морской капусты в фарш из мороженого минтая оказывает положительное воздействие на его структурные свойства как до, так и после термической обработки (выход фарша после бланширования и ВУС увеличиваются, ПНС уменьшается).

Исследовали влияние тонкоизмельченной морской капусты на сохранение структурных свойств рыбного фарша при его холодильной обработке. Морскую капусту вносили в фарш из свежей сельди. Образцы фарша после тщательного перемешивания замораживали и хранили в течение 1 мес при температуре минус 18°C (табл. 13).

Таблица 13. Изменение структурных показателей фарша из свежей сельди до и после замораживания в зависимости от дозировки морской капусты

Дозировка морской капусты в фарше, % по массе	ВУС, %	ПНС, Па
0	$\frac{66,42}{65,53}$	$\frac{868}{1842}$
10	$\frac{74,12}{70,22}$	$\frac{820}{1875}$
20	$\frac{83,76}{74,74}$	$\frac{810}{1500}$
40	$\frac{89,83}{75,24}$	$\frac{724}{1167}$

Примечание. Над чертой приведены данные, полученные до замораживания фарша, под чертой - после замораживания.

Как показывают данные исследований, внесение тонкоизмельченной морской капусты в рыбный фарш перед его замораживанием обеспечивает стабильность структурных свойств фарша в хранении. Из табл. 13 видно, что ВУС всех образцов после месячного хранения в мороженом виде уменьшается незначительно.

Для определения оптимальной дозировки измельченной морской капусты последнюю вносили в количестве от 2,5 до 25%. Образцы фарша с морской капустой формовали в оболочки, подвергали термической обработке при температуре 100°C в течение 5 мин и исследовали физическими и органолептическими методами (табл. 14).

Установлено, что с увеличением дозировки морской капусты в образцах рыбного фарша влагоудерживающая способность его возрастает, а предельное на-

пряжение сдвига уменьшается. Существенный эффект изменения структурных свойств фарша начинает проявляться при дозировке измельченной морской капусты 5%. Так, при этой дозировке ВУС увеличивается на 6,7%, выход бланшированного фарша — на 6,8%. Продукт имеет достаточно высокие органолептические свойства. При дальнейшем увеличении дозировки морской капусты до 25% по массе ВУС фарша повышается на 10%, а при изменении дозировки от 25 до 50% — лишь на 5%. Данные по органолептической оценке образцов свидетельствуют о том, что внесение измельченной морской капусты в количестве 25% по массе и более в рыбный фарш не обеспечивает получение высококачественного продукта — появляется неприятное ощущение слизи, липкости, ухудшается внешний вид. Следовательно, оптимальная дозировка измельченной морской капусты в рыбном фарше 5-20% по массе.

Таблица 14. Влияние дозировки морской капусты в рыбном фарше на его структурные и органолептические свойства

Дозировка морской капусты в фарше, %	ВУС, %	ПНС, Па	Выход фарша после бланширования,	Внешний вид	Консистенция	Вкус	Запах
0	45,30	11278	76,9	Цвет кремовый с сероватым оттенком, хорошо сохраняет форму, режется с небольшой крошкой	Плотная, сухая	Свойственный минтаю	Свойственный минтаю
2,5	46,70	10935	78,7	Цвет серо-кремовый с незначительными вкраплениями морской капусты, хорошо сохраняет форму и режется	Плотная	То же	То же

5	52,04	9442	83,7	Цвет серовато-кремовый с вкраплениями морской капусты, хорошо сохраняет форму и режется	„	„	„
10	53,33	8286	84,6	То же	Плотная, сочная	Свойственный минтаю, но более нежный	Свойственный минтаю, но более нежный
15	54,95	9667	85,8	„	Плотная, сочная, нежная	Свойственный минтаю с едва уловимым привкусом морской капусты	Рыбный с едва уловимым оттенком запаха морской капусты
20	54,68	7961	89,2	Цвет серый с большим количеством буро-зеленых вкраплений, хорошо сохраняет форму и режется	Плотная, эластичная с незначительной липкостью	Рыбный с заметным привкусом морской капусты	Рыбный с заметным оттенком запаха морской капусты
25	55,79	7660	91,8	Цвет серо-зелено-бурый, хорошо сохраняет форму, крошимость минимальная	Плотная, эластичная с заметной липкостью	Смешанный вкус рыбы и морской капусты с неприятным ощущением слизи	Смешанный запах рыбы и морской капусты

Таким образом, измельченную морскую капусту можно применять в качестве загустителя и связующего вещества, рекомендуемое количество 5-20%.

4.2. Модифицированные природные продукты

К модифицированным природным продуктам относятся бульоны, полученные при термической обработке рыбного сырья, содержащего коллаген, ферментные гидролизаты, а также рыбный фарш сурими.

Рыбные бульоны и ферментные гидролизаты. Бульоны, образующиеся при бланшировании при варке рыбного сырья, содержат ценные компоненты, в частности, белковые вещества, липиды, макро- и микроэлементы. Однако в рыбной отрасли отсутствуют технологии пищевого использования рыбных бульонов.

Учитывая, что в бульоны переходят желатиноподобные вещества, образующиеся при термическом гидролизе коллагена, были исследованы их структурообразующие свойства, прежде всего поверхностные характеристики, в частности, коэффициент поверхностного натяжения α (табл. 15).

Таблица 15. Влияние концентрации сухих веществ и температуры на коэффициент поверхностного натяжения ($\alpha \cdot 10^3$ Н/м) рыбных бульонов

Содержание сухих веществ, %	Температура, °С		
	18	40	60
2,00	19,5	17,1	14,4
4,52	14,6	11,6	7,2
6,03	12,2	10,4	8,4
7,63	9,7	8,0	6,8

Установлено (см. табл. 15), что рыбные бульоны проявляют поверхностную активность, зависящую от содержания в них сухих веществ и температуры. Так, чем выше концентрация сухих веществ, которые представлены в основном белковыми веществами, тем меньше α . Например, α уменьшается с $19,5 \cdot 10^3$ до $9,5 \cdot 10^3$ Н/м при повышении содержания сухих веществ в бульоне с 2 до 7,6% соответственно.

С повышением температуры α снижается, причем это характерно для рыбных бульонов, содержащих как сравнительно небольшое количество сухих веществ (2,0%), так и для достаточно концентрированных бульонов (7,63%). Аналогичная зависимость поверхностного натяжения от температуры получена для цельного и обезжиренного молока. Например, при нагревании цельного молока от 15 до 60° С α уменьшается на $12 \cdot 10$ Н/м[47].

Подобная зависимость α от температуры характерна не только для сред, со-

державших белки, но и для растворов полисахаридов. Например, поверхностное натяжение растворов альгината натрия в температурном интервале 20-50° С уменьшается на 4 Н/м. Такое влияние температуры объясняется ослаблением межмолекулярных сил [59].

Полученные результаты обосновывают возможность использования рыбных бульонов в качестве поверхностно-активных сред при получении пенообразных и эмульсионных продуктов. При этом стабильность систем, снижение энергетических затрат на эмульгирование и пенообразование во многом будут зависеть от содержания в рыбных бульонах сухих веществ, а соответственно, и белков (табл. 16).

Таблица 16. Физико-химические показатели рыбных бульонов и эмульсий типа масло—вода на их основе

Соотношение при варке воды и рыбных отходов	Содержание в бульонах, %				Вязкость бульонов $10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$	Плотность бульонов, $\text{кг} / \text{м}^3$	Мутность бульонов, при $\lambda 630 \text{ Нм}$, %	Стабильность эмульсий, %
	сухих веществ	липидов	зола	общего азота				
0,5:1	4,7	0,36	0,59	0,60	1,98	1014	0,2	61
1,0:1	3,4	0,34	0,33	0,49	1,89	1011	6,4	42
1,5:1	2,8	0,28	0,30	0,13	1,23	1006	6,6	25
2,0:1	1,9	0,18	0,29	0,25	1,13	1005	22,2	19

Из данных табл. 16 следует, что с увеличением содержания в бульонах белковых веществ возрастают их вязкость, плотность, а также стабильность эмульсий, полученных на их основе.

Эмульгирующая способность бульонов объясняется переходом в них желатиноподобных веществ, образующихся при тепловом гидролизе коллагена, входящего в состав кожи, плавников, костей и других тканей рыбы. Так как коллаген построен главным образом из глицина, пролина и оксипролина, то по содержанию этих аминокислот в бульоне можно судить о степени гидролиза коллагена [84].

Из данных табл. 17 следует, что с повышением в бульонах количества про-

дуктов гидролиза коллагена возрастает стабильность эмульсий, полученных на их основе.

Очевидно, что количество желатиноподобных веществ в бульонах зависит от содержания коллагена в сырье и условий термической обработки.

Таблица 17. Содержание аминокислот в рыбных бульонах

Соотношение воды и рыбных отходов	Содержание (мг в 1 г бульона)			Стабильность эмульсий, %
	пролина	оксипролина	глицина	
0,5:1	0,0566	0,0079	0,3490	61
1,0:1	0,0263	0,0023	0,1392	42
1,5:1	0,0110	0,0026	0,1010	25
2,0:1	0,0110	0,0026	0,1078	19

Исследовали влияние состава тканей в варочной среде и продолжительности термической обработки на структурообразующие свойства полученных бульонов (табл. 18, 19).

Таблица 18. Эмульгирующая способность рыбных бульонов в зависимости от соотношения кожи и костей (температура варки 100°C, соотношение воды и отходов 1:1)

Соотношение тканей при варке кожи и костей	Содержание белковых веществ, %	Стабильность эмульсии, %	Вязкость эмульсии, $\text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$
0:100	3,52	57	0,104
15:85	6,58	72	0,222
30:70	6,70	74	0,339
45:55	9,70	100	0,603
60:40	10,80	100	0,756
75:25	11,00	100	0,948
100:0	11,50	100	1,251

Из табл. 18 видно, что с увеличением в варочной среде количества кожи возрастает доля белковых веществ, экстрагируемых в бульон, что обуславливает повышение стабильности и вязкости эмульсий, приготовленных на их основе. Так высокая стабильность достигается уже в случае соотношения при варке кожи и костей 45:55, хотя вязкость эмульсий при этом недостаточно высока. Для повышения вязкости уже стабильных эмульсий необходимо увеличить долю кожи в варочной смеси. Например, при соотношении кожи и костей 75:25 получают бульоны, образующие эмульсии, вязкость которых в 1,6 раза больше, чем при соотношении этих тканей 45:55. Следовательно, использование для варки частей тела рыбы, содержащих большое количество коллагена, например, кожи, позволит получать такие бульоны, на основе которых можно готовить эмульсии, обладающие высокой стабильностью и вязкостью.

Таблица 19. Влияние продолжительности варки на эмульгирующие свойства бульонов

Продолжительность варки, мин	Содержание сухих веществ, %	Стабильность эмульсий, %			Вязкость эмульсий, сПз (при $P=18.8$ с-1)
		свежеприготовленных	после нагревания	после замораживания	
10	4,0	78	71	29	196
20	4,9	87	75	54	157
30	5,5	94	87	86	261
40	6,1	94	92	83	300
50	6,6	96	84	80	313
60	7,7	96	88	85	365

При определении влияния продолжительности термической обработки на эмульгирующие свойства бульонов (см. табл. 19) в качестве сырья использовали смесь отходов, состоящую из хребтовой кости (60%), кожи (20) и плавников (20%); гидромодуль 1, температура варки 100°C. Продолжительность термической обработки устанавливали с момента закипания смеси. При получении эмульсий соотношение масла и бульона 1:1, температура эмульгирования 100°C, время эмуль-

гирования - 3 мин.

Из данных табл. 19 следует, что содержание сухих веществ в бульоне увеличивается с ростом продолжительности термической обработки. Коэффициент корреляции 0,969.

При использовании бульонов в пищевом производстве немаловажной является их стерильность, так как среда, содержащая бульон, может быть благоприятной для развития микроорганизмов. Исследовали изменение микробиологических показателей рыбного бульона, содержащего 8,2% сухих веществ, в процессе хранения при температуре 1-2°C (табл. 20).

Как показывают данные исследований, бульоны имеют благоприятные микробиологические показатели как после приготовления, так и в течение 9 сут хранения.

Очевидно, достаточно высокая температура варки (100°C) обеспечивает стерильность бульонов, а затем источниками их загрязнения и порчи являются окружающая среда, тара и оборудование. Поэтому чем тщательнее соблюдаются условия асептики при разливке бульона, чем чище тара, тем длительнее срок его хранения.

Очевидно коллаген, содержащийся в животных тканях, можно гидролизовать не только тепловым способом, но и путем применения протеолитических ферментов.

Таблица 20. Изменение микробиологических показателей рыбного бульона в хранении

Срок хранения, сут	МАФАНМ, кое в 1 г	Число спор мезофильных аэробов в 1 г	Число грибов в 1 г	Число мезофильных анаэробов в 1 г
0	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют
2	„	„	„	„
4	„	„	„	„
9	30	„	„	„
35	$3,0 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$	„

Изучали возможность применения протосубтилина Г20Х (активность 70 ед/г), мацеробациллина ГЗХ (900 ед/г) и щелочной протеазы (318558 ед/г) при гидролизе азотистых веществ кожи минтая. Условия протеолиза следующие: рН среды 7; соотношение воды и кожи 1:2; температура 21°С (табл. 21). По окончании ферментолиза отделяли жидкую часть от твердой фильтрованием. Полученный гидролизат использовали в качестве водной фазы при получении эмульсий.

Данные табл. 21 показывают, что с ростом концентрации ферментов и продолжительности процесса ферментолиза плотность, вязкость, а также содержание сухих веществ в ферментных гидролизатах увеличиваются. Все эти изменения объясняются тем, что с увеличением концентрации фермента и продолжительности ферментолиза происходит накопление в ферментных гидролизатах продуктов гидролиза коллагена. Однако все исследованные ферменты в течение 6 ч ферментолиза не обеспечивают необходимого количества желатиноподобных веществ для эмульгирования масла. А в случае использования таких образцов эмульсии не образуются. При длительности ферментолиза 24 ч получают гидролизаты, на основе которых можно успешно осуществлять процесс эмульгирования. Но получаемые эмульсии быстро расслаиваются (в течение 5-15 мин) и имеют консистенцию сливок или нежирной сметаны. Поэтому при применении таких ферментных гидролизатов для стабилизации структуры эмульсий необходимо вводить в систему еще один структурообразователь, выполняющий функции загустителя.

Кроме того, в процессе исследований замечено, что при фильтрации ферментных гидролизатов определенное количество желатиноподобных веществ в виде сгустков слизи остается на фильтрах.

Вязкость эмульсий на основе профильтрованных гидролизатов мала, следовательно, они содержат недостаточное для формирования структурной сетки геля в непрерывной фазе эмульсии количество желатиноподобных веществ.

Таблица 21. Влияние вида фермента и продолжительность ферментолиза на свойства гидролизатов

Концент-рация фермента, %	Продол-жительность фермен-толиза, ч	Коли-чество сухих ве-ществ, %	Плотность гидро-лизата, кг/м*	Вязкость гидро-лизата, 10"6 м2/с	Характеристика эмульсий	
					стойкость, мин	визуальная оценка
	Протосубтилин					
0,100	2	1,9	1010	1,1	0	Эмульсия не образу-ется
	4	2,2	1012	1,2	0	То же
	6	2,6	1012	1,2	0	„
	24	3,1	1015	1,3	0	„
0,150	2	2,3	1012	1,2	0	„
	4	2,5	1012	1,2	0	„
	6	2,7	1012	1,2	0	„
	24	3,6	1016	1,3	5	Консистенция сливок
0,200	2	2,4	1012	1,2	0	Эмульсия не образу-ется
	4	2,6	1012	1,2	0	То же
	6	2,8	1012	1,2	0	„
	24	3,9	1016	1,3	15	Консистенция жир-ных сливок
	Мацеробациллин					
0,010	2	2,3	1010	1,2	0	Эмульсия не образу-ется
	4	2,4	1011	1,2	0	То же
	6	2,5	1012	1,2	0	„
	24	3,1	1015	1,3	0	„
0,015	2	2,5	1008	1,2	0	Эмульсия не образу-

						ется
	4	2,7	1012	1,2	0	То же
	6	2,9	1013	1,2	0	„
	24	3,5	1015	1,3	5	Консистенция жирного молока
0,020	2	2,7	1010	1,2	0	Эмульсия не образуется
	4	2,8	1010	1,3	0	То же
	6	2,9	1012	1,3	0	„
	24	3,7	1015	1,3	15	Консистенция жидкой сметаны
	Щелочная протеаза					
0,010	2	1,9	1012	1,2	0	Эмульсия не образуется
	4	2,5	1012	1,2	0	То же
	6	2,9	1015	1,2	0	„
	24	3,3	1015	1,2	0	„
0,015	2	2,6	1010	1,2	0	Эмульсия не образуется
	4	2,9	1014	1,2	0	То же
	6	3,0	1014	1,2	0	„
	24	3,6	1015	1,3	10	Консистенция сливок
0,020	2	2,7	1012	1,2	0	Эмульсия не образуется
	4	2,9	1013	1,2	0	То же
	6	3,1	1015	1,2	0	„
	24	3,8	1017	1,3	15	Консистенция сметаны

Если же из технологической схемы приготовления эмульсионных продуктов

на основе ферментных гидролизатов исключить фильтрацию, то желатиноподобные вещества, оставаясь полностью в гидролизатах, кроме функции эмульгатора, будут выполнять и функции загустителя.

В табл. 22 приведены данные по исследованию структурообразующих веществ нефiltroванных ферментных гидролизатов в зависимости от вида фермента, его концентрации и продолжительности ферментализации.

По данным табл. 22 можно сделать вывод, что с увеличением концентрации ферментов и продолжительности ферментализации структурообразующие характеристики гидролизатов возрастают, в частности, увеличиваются стойкость пены, эмульгирующая активность, стабильность и вязкость эмульсий. Отмеченный рост структурообразующих свойств находится в пропорциональной зависимости от увеличения содержания сухих веществ в гидролизаторах и свидетельствует о накоплении в них прежде всего азотных веществ (табл. 23).

Таблица 22. Характеристика структурообразующих свойств нефiltroванных ферментных гидролизатов

Концентрация фермента, %	Продолжительность ферментации, ч	Содержание в гидролизате, %	Стойкость пены, %	Эмульгирующая активность, Ст/м	Стабильность эмульсии, %	Вязкость эмульсий, $Па \cdot c^{-1}$
Протосубтилин						
0,100	2,0	2,00	-	1,10	-	-
	2,5	2,00	-	1,35	-	-
	3,0	3,10	46,0	1,62	80	2,99
	3,5	3,10	50,2	1,62	83	2,96
	4,0	3,20	55,0	1,62	85	3,09
0,150	2,0	2,00	-	1,31	-	-
	2,5	2,00	45,0	1,55	-	-
	3,0	3,00	55,5	1,65	81	2,76
	3,5	3,20	56,0	1,63	86	2,98

	4,0	3,20	75,0	1,69	89	2,53
0,200	2,0	2,10	50,0	1,35	-	-
	2,5	2,60	58,0	1,31	-	-
	3,0	3,10	56,3	1,70	85	3,30
	3,5	3,30	58,0	1,75	87	3,00
	4,0	3,60	100,0	1,75	89	3,43
	Мацеробациллин					
0,010	2,0	2,20	42,0	1,29	-	-
	2,5	3,00	50,0	1,31	-	-
	3,0	3,00	53,0	1,59	83	2,99
	3,5	3,20	55,0	1,64	85	3,15
	4,0	3,20	55,0	1,64	90	3,43
0,015	2,0	2,85	45,0	1,30	-	-
	2,5	3,15	53,0	1,40	-	-
	3,0	3,61	55,8	1,62	86	2,90
	3,5	3,70	60,0	1,62	89	3,50
	4,0	3,91	62,0	1,66	90	3,80
0,020	2,0	2,92	43,8	1,38	-	-
	2,5	3,50	48,0	1,60	-	-
	3,0	3,21	58,7	1,62	92	3,85
	3,5	3,87	55,0	1,63	92	3,83
	4,0	4,20	56,3	1,70	93	3,85
	Щелочная протеаза					
0,010	2,0	2,09	50,0	1,35	-	-

	2,5	3,05	52,0	1,36	-	-
	3,0	3,52	56,7	1,61	92	2,92
	3,5	4,23	90,0	1,62	92	2,83
	4,0	4,25	100,0	1,70	94	2,95
0,015	2,0	2,64	45,0	1,37	-	-
	2,5	3,17	50,0	1,40	-	-
	3,0	3,29	56,3	1,65	94	3,12
	3,5	4,85	85,0	1,65	94	3,45
	4,0	5,05	100,0	1,75	95	3,53
0,020	2,0	3,01	50,0	1,38	-	-
	2,5	3,30	58,0	1,58	-	-
	3,0	3,40	65,0	1,72	95	3,82
	3,5	4,90	90,0	1,70	96	3,85
	4,0	6,90	100,0	1,80	98	3,90

Нефильтрованные ферментные гидролизаты не менее чем через 3 ч после начала ферментализации приобретают эмульгирующую способность, достаточную для образования эмульсий, стабильных и имеющих требуемую консистенцию. Критерием приемлемости ферментных гидролизатов для получения стабильных эмульсий может быть такой показатель, как эмульгирующая активность. Гидролизаты с эмульгирующей активностью меньше 1,61 *См/м* не образуют стабильных эмульсий (см. табл. 22).

Все полученные при проведении данного эксперимента эмульсии имели одинаковые органолептические показатели: белый цвет, консистенцию густой сметаны, приятный запах, отдаленно напоминающий рыбный, и кислый вкус. Все эмульсии являются эмульсиями прямого типа, т.е. масло - вода. В процессе хранения эмульсии сохраняют стабильность и не расслаиваются.

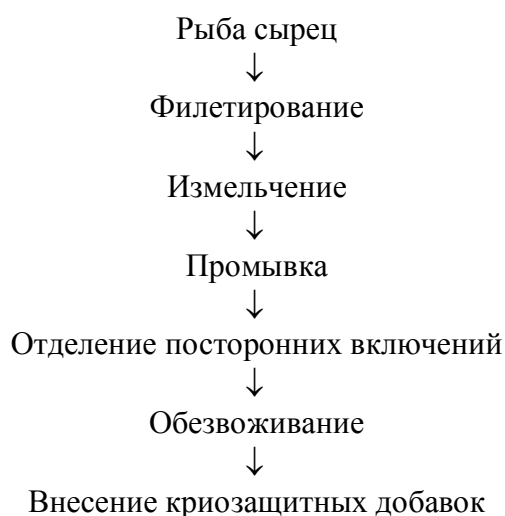
Таким образом, органолептические, физические, химические показатели ферментных гидролизатов зависят от условий ферментализации. Фильтрованные гидролизаты можно использовать только в качестве эмульгаторов, нефильтранные - в качестве как эмульгаторов, так и загустителей.

Таблица 23. Изменение количества азотистых веществ в гидролизатах в зависимости от условий ферментации

Фермент	Концентрация, %	Продолжительность ферментации, ч	Содержание, %	
			сухих веществ	общего азота
Протосубтилин	0,2	2	2,1	0,66
		4	3,6	0,81
Мацеробациллин	0,02	2	2,9	0,58
		4	4,2	0,84
Щелочная протеаза	0,02	2	3,0	0,64
		4	6,9	0,95

Суrimi. Суrimi - концентрат миофибриллярных белков. Приготавливают его путем вымывания пресной водой из измельченной мышечной ткани рыб саркоплазматических белков, пигментов, ферментов, небелковых азотистых веществ, придающих в процессе хранения фаршу неприятный запах, темный цвет и способствующих реакциям окисления, гидролиза и денатурации белков [95].

Схема производства фарша суrimi по японской технологии приведена ниже.





Качество сурими зависит от физиологического состояния рыбы и стадии посмертных изменений. Лучшим является сурими, полученное из рыб в период нагула. На производство сурими рекомендуется направлять рыбу после завершения стадии посмертного окоченения. Сурими хорошего качества получают из рыбы, хранившейся 1-2 *сут* в охлажденном виде. Длительное выдерживание рыбы и замораживание, например, в течение 20 *сут* при температуре от минус 5 до минус 20°C, приводит к получению гранулированного малоэластичного геля. Способ предварительной разделки также влияет на качество сурими. Лучшим является сурими, полученное из филе, в то время как разделка на тушку или балычок приводит к получению сурими темной окраски и низкой гелеобразующей способности. Чем выше степень измельчения мышечной ткани, тем лучше качество сурими; оптимальные размеры частичек 3-4 *мм*.

Промывкой удаляют саркоплазматические белки, ухудшающие функциональные свойства сурими, и содержащиеся красящие вещества и ферменты. Благодаря промывке сурими почти полностью состоит из солерастворимого миофибриллярного белка. Обычно применяется двух-трехкратная промывка при соотношении фарша и воды 1:3 и 1:4. Длительность промывки не более 10 *мин*. Чтобы получить сурими с высокой гелеобразующей способностью, температура воды должна быть не выше 10°C.

После промывки фарш направляют на фильтрационную установку (диаметр отверстий 2 *мм*) для окончательного удаления мелких частичек пленки, кожи, костей и чешуи. Затем его обезвоживают на прессе до содержания влаги 77-80% и добавляют к нему криозащитные вещества (сахар и сорбитол по 4%, фосфаты, сухое обезжиренное молоко и др.), смесь перемешивают в бесшумном куттере. Полученное сурими имеет белый цвет, нейтральные запах и вкус, влажность около 75%. Готовое сурими замораживают и хранят или сразу же используют для выработки формованной продукции.

Замораживают сурими до температуры не выше минус 25°C, при этой же

температуре его хранят. В Швеции фарш промывают не три раза, как в Японии, а один раз, что уменьшает потери белковых веществ и, следовательно, повышает выход продукции. Фарш промывают при температуре 12°C в аппаратах, в которых воде и фаршу (соотношение 5:1) придается вращательное движение [119].

Одно из главных требований к качеству сурими — способность к гелеобразованию. Установлено, что гели сурими являются более прочными и эластичными, чем гели, образованные измельченной мышечной тканью млекопитающих (говядиной, свининой) и птиц (индейки) при всех прочих одинаковых условиях. Даже альгинаты не образуют гели такой жесткости и упругости, как гели сурими [95].

Функциональные свойства сурими зависят от способности белков к образованию сетчатой структуры геля. Поэтому после формирования изделий из сурими необходима их выдержка определенное время с целью перевода белка из состояния золя в гелеобразное состояние ("осаживание" сурими). Возможность и скорость гелеобразования сурими определяются видом рыбы и температурой. Как правило, скорость осаживания сурими увеличивается с ростом температуры. Так, наибольшей эластичностью обладают образцы камабоко, осаживание которых проводилось в течение 8-16 ч при температуре 5-10°C или в течение 1-2 ч при 25-35° С. Сурими же из волокнистого горбыля и тилапии при 5-10°C вообще не осаживается. Сурими из этих видов рыб лучше осаживать при температуре 25-35°C в течение 2-6 ч [92].

Добавка соли уменьшает стойкость рыбных белков к тепловому эффекту, но способствует гелеобразованию при низких температурах.

Денатурирование белков ухудшает функциональные свойства сурими, прежде всего это сказывается на увеличении жесткости. Протеолитическая деградация рыбных белков также ослабляет их способность к гелеобразованию [95].

Структуру геля сурими можно регулировать посредством смешивания с другими гелеобразующими и негелеобразующими компонентами. Добавление жира, воды, крахмала, смол, растительных белков оказывает воздействие на консистенцию и реологические свойства пищевого продукта. Жесткость геля из сурими при добавлении крахмала повышается, особенно при использовании картофельного крахмала. Объясняется это тем, что крахмальная гранула поглощает воду, разбухает и "запол-

няет" промежуточные пространства сетчатой структуры геля сурими, повышая тем самым ее жесткость. В практике производства формованных продуктов для изменения структурообразующих свойств сурими применяют введение в фаршевую смесь одновременно крахмала и белка яйца. Каждое из этих веществ, являясь природным полимером, по-своему влияет на структурные свойства сурими [18]. Крахмал (до 10% к массе сурими) повышает упругость геля, снижая при этом его эластичность и прочность; дозировка крахмала более 10% обеспечивает получение гранулированной структуры формованного изделия. Что касается сырого яичного белка, то он препятствует образованию структуры геля, так как содержит водорастворимые белки, которые мешают в определенной степени образованию межмолекулярных связей. Однако при частичной термической обработке свойства яичного белка меняются, в результате эластичность геля сурими возрастает в большей степени, чем у сурими, содержащего крахмал. Но при более глубокой термической обработке формованные изделия из сурими с яичным белком становятся хрупкими, их эластичность снижается [18]. Что касается резиноподобной консистенции геля, то крахмал усиливает этот показатель, а яичный белок ослабляет. Итак, изменяя дозировку этих двух веществ, можно получать гель сурими заданной консистенции. Добавление к гелю сурими гелеобразующих твердых веществ заметно уменьшает упругость геля, несмотря на увеличение жесткости. Например, резиноподобную консистенцию высококачественного геля сурими можно уменьшить путем добавления к нему сурими, предварительно денатурированного нагреванием.

Свойства сурими из минтая улучшаются при смешивании его с сурими из беспозвоночных, в частности, кальмара. Рекомендуется добавлять сурими из кальмара в количестве не более 50% к массе сурими из минтая, а смесь перед термической обработкой выдерживать в течение 24 ч при температуре 4°C для осадки [114]. Сурими можно использовать в качестве связующего вещества, растворив в соленой воде до образования густой пасты, затем перемешать с кусочками мяса рыбы или беспозвоночных и выдержав в холодильнике или подвергнув нагреванию. В результате "застывания" белка образуется гель, устойчивый при любой температуре [95].

4.3. Композиционные структурообразователи

В технологии продуктов заданного состава и структуры перспективным направлением является комбинирование двух или более структурообразователей с целью регулирования их функциональных свойств.

Высокоэффективными признаны методы регулирования функциональных свойств белков, основанные на их взаимодействии с описанными полисахаридами [50]. Авторами изучалась возможность совместного применения в качестве эмульгатора и загустителя полисахаридов катионного типа - хитозана и анионного типа — агара. Для приготовления эмульсий в термостойкую посуду вносили 50 мл растительного масла, хитозан, предварительно растворенный в 25 мл 1%-ной уксусной кислоты, агар, предварительно замоченный в 25 мл питьевой воды. Смесь нагревали до 97°C и эмульгировали в смесителе при частоте вращения мешалки 52,5 *рад/с*. Количество хитозана и агара вносили в пределах, указанных в табл. 24. При изготовлении образца 1 использовали 0,7 г агара, заключенного в 50 мл воды, а образца 10 - 0,7 г хитозана, растворенного в 50 мл 1%-ной уксусной кислоты. При проведении исследований использовали хитозан крабовый, имеющий кинематическую вязкость (1%-ный раствор) $40,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ и стандартный агар промышленного производства.

Таблица 24. Зависимость стабильности эмульсий от содержания в них хитозана и агара

Номер образца	Содержание, %		Внешний вид эмульсии	Консистенция эмульсии	Стабильность эмульсии, %		
	хитозана	агара			после центрифугирования свежей эмульсии	после нагревания и центрифугирования	после замораживания и центрифугирования
1	0	0,70	Неоднородная	Жидкая	Эмульсия не образуется		
2	0,05	0,65	Белого цвета	Плотная	70	63	50
3	0,10	0,60	То же	Густой сметаны	99	85	80
4	0,20	0,50	„	То же	98	90	85
5	0,30	0,40	„	„	97	96	95
6	0,35	0,35	„	„	82	70	65
7	0,40	0,30	Белого цвета неоднородная	„	Расслаивается без центрифугирования в течение 10 мин после приготовления		
8	0,50	0,20	То же	„	То же в течение 5 мин после приготовления		
9	0,60	0,10	„	„	То же в течение 2 мин после приготовления		
10	0,70	0	Неоднородная жидкость желтого цвета	Жидкая	То же в течение 5 мин после приготовления		

Как следует из данных табл. 24, только при совместном использовании хитозана и агара получаются эмульсии, обладающие густой консистенцией, белым цветом.

том и имеющие высокую стабильность (97-99%). При применении только одного агара эмульсия не образуется; тем самым подтверждается заключение о том, что агар не проявляет свойства эмульгатора, а может быть использован как загуститель и студнеобразователь.

Крилевый хитозан в количестве 0,5% проявляет свойства эмульгатора и загустителя. В то же время внесение крабового хитозана в количестве 0,1% при отсутствии в системе агара не оказывает положительного эффекта на процесс получения эмульсии. Это можно объяснить несоответствием свойств биополимеров, полученных из различных видов сырья. Согласно литературным данным, хитины, полученные из разных природных источников, различаются по степени кристалличности, содержанию азота, сорбционным свойствам, характеристической вязкости, устойчивости к термоокислительной деструкции [63]. Оптимум содержания хитозана и агара в эмульсионных системах 0,1-0,3% и 0,4-0,6% соответственно (см. табл. 24).

Исследовалось совместное действие таких биополимеров, как хитозан и термически гидролизованный рыбный белок, содержащийся в бульоне, на процесс формирования структуры водомасляных эмульсий. Установлено, что концентрация хитозана и содержание сухих веществ в бульоне определяют стабильность и реологические свойства эмульсий (табл. 25-27).

Таблица 25. Влияние концентрации хитозана на стабильность эмульсии

Концентрация хитозана, %	Стабильность эмульсий		
	после центрифугирования свежеприготовленного соуса	после хранения в течение 10 сут при температуре 20°C	после замораживания и хранения в течение 1 сут при температуре минус 20°C
0,15	Расслаивается	Расслаивается	Расслаивается
0,20	„	„	„
0,20	Не расслаивается	Не расслаивается	Не расслаивается
0,30	„	„	„
0,35	„	„	„

Таблица 26. Влияние концентрации сухих веществ в бульоне на стабильность соусов

Объект исследования	Содержание сухих веществ в бульоне, %	Стабильность соуса		
		после центрифугирования свежеприготовленного соуса	после хранения в течение 10 сут при температуре 20°C	после замораживания и хранения в течение 1 сут при температуре минус 20 °C
Бульон рыбный (из минтая)	4,0	Не расслаивается	Не расслаивается	Расслаивается
	6,0	„	„	„
	8,0	„	„	Не расслаивается
Бульон кальмаровый	3,7	„	Расслаивается	Не определяли
	5,7	„	„	„
	7,5	„	Не расслаивается	„
	9,5	„	„	„

Из данных табл. 25 следует, что при постоянном содержании сухих веществ в бульоне (в данном случае 85) стабильность эмульсий возрастает с увеличением количества вносимого хитозана. Для получения высокой стабильности системы необходимо добавлять хитозан не менее 0,255 (в расчете на сухой полимер) к массе эмульсии, т.е. наполовину меньше, чем воды при использовании вместо бульона. Таким образом, применение рыбного бульона в пищевых эмульсиях сокращает на 50% расход дорогостоящего компонента - хитозана и позволяет использовать для

пищевых целей рыбные отходы (головы, плавники), из которых готовят рыбные бульоны. В зависимости от доли хитозана, можно получать соусы заданной консистенции и устойчивости к расслаиванию. Например, при производстве соуса для кулинарной продукции с ограниченным сроком хранения дозу эмульгатора можно снизить, а в случае приготовления соусов, предназначенных для внесения в рыбные консервы, - повысить по сравнению с приведенной выше (0,255). Эмульгирующие свойства хитозана проявляются только в том случае, когда он находится в растворенном виде. Для приготовления раствора хитозана в бульон добавляют уксусную кислоту и вносят порошкообразный хитозан, затем смесь перемешивают до полного растворения полимера.

Таблица 27. Влияние содержания сухих веществ в бульоне на структурные свойства эмульсий

Содержание сухих веществ, %	Предельное напряжение сдвига, Па	Пластическая вязкость, Па·с
1,04	5,49	1,33
2,18	12,32	1,50
4,23	22,63	1,82
6,00	22,90	1,92

Данные табл. 26 и 27 показывают, что при постоянной концентрации хитозана (0,35) с ростом содержания сухих веществ в бульонах возрастают стабильность эмульсий, вязкость и предельное напряжение сдвига. Эмульсии становятся высокостабильными при содержании сухих веществ в бульонах 7,5-8,05.

Известно, что стабильность эмульсий обусловлена соотношением водной и жировой фаз. Кроме того, количество масла влияет на калорийность, в то время как в мировой практике наметилась тенденция производства низкокалорийных продуктов питания. В этой связи исследовалось влияние соотношения водной и жировой фаз на стабильность эмульсий при постоянной концентрации хитозана - 0,35 и содержании сухих веществ в бульоне 85 (табл. 28).

Из данных табл. 28 видно, что эмульсия сохраняет стабильность при уменьшении содержания в ней масла до 20%. Следовательно, при использовании комбинированного структурообразователя, состоящего из белков рыбного бульона и хитозана, можно получать маложирные и низкокалорийные эмульсионные продукты.

Таблица 28. Влияние соотношения фаз на стабильность эмульсий

Соотношение масла и бульона, %.	Стабильность эмульсий		
	после центрифугирования свежеприготовленной эмульсии	после хранения в течение 10 сут при температуре	после замораживания и хранения в течение 1 сут при температуре минус 20°C
50:50	Стабильна	Стабильна	Стабильна
40:60	„	„	„
30:70	„	„	„
20:80	„	„	„
10:90	Расслаивается	Расслаивается через 5 сут	Расслаивается
5:95	„	Расслаивается через 30 мин	„

Исследованиями было ранее показано, что морская капуста эмульгирующими свойствами не обладает, но проявляет свойства загустителя. В то же время бульоны, образующиеся при термической обработке при ферментативном гидролизе рыбного сырья, проявляют эмульгирующие свойства, хотя образующиеся эмульсии маловязкие и нестабильные. Из вышесказанного вытекает целесообразность комбинирования двух структурообразователей белковой и полисахаридной природы с целью получения эмульсий заданных реологических характеристик.

Влияние морской капусты и желатина в отдельности и при совместном вве-

дении на стабильность эмульсий типа вода-масло характеризуется данными табл. 29. Условия получения эмульсий: соотношение фаз 1:1, pH 4,8-5,0, температура эмульгирования 97°C, продолжительность эмульгирования 3 мин при скорости вращения мешалки 50,1 с⁻¹.

Данные табл. 29 свидетельствуют, что применение в качестве эмульгатора только желатина обеспечивает невысокую стабильность эмульсиям, они расслаиваются в течение 5-12 мин даже без центрифугирования. Эти эмульсии имеют консистенцию сливок и с увеличением содержания желатина цвет их изменяется от желтого до белого. При использовании в качестве эмульгатора только морской капусты эмульсии вообще не образуются. Совместное введение в систему желатина и морской капусты положительно сказывается на стабильности и консистенции эмульсии, при этом отмечены следующие закономерности. Одновременное возрастание содержания желатина и морской капусты ведет к увеличению стабильности эмульсий и повышению их вязкости. Так, эмульсии с содержанием желатина 2% и морской капусты 20% при центрифугировании вообще не расслаиваются и имеют консистенцию густой сметаны.

Таблица 29. Влияние вида и дозировки эмульгатора на стабильность эмульсий.

Содержание, %		Характеристика стабильности эмульсий после центрифугирования
морской капусты	желатина	
0	0	Эмульсия не образуется
	1	Расслаивается через 5 мин без центрифугирования
	2	8
	3	12
10	0	Эмульсия не образуется
	1	Расслаивается (14,3% масла, 22%)
	2	(7,5% масла, 27,7% воды)
	3	(3% масла, 25% воды)
15	0	Эмульсия не образуется
	1	Расслаивается (1% масла, 20% воды)
	2	(1% масла, 16% воды)
	3	(0,5% масла, 13% воды)
20	0	Эмульсия не образуется
	1	Расслаивается (0,55 масла, 20% воды)
	2	Эмульсия стабильна
	3	„

Рост содержания желатина при одном и том же количестве морской капусты увеличивает стабильность эмульсий. Аналогичная зависимость отмечается и при возрастании доли капусты в эмульсии при неизменном содержании желатина. Введение в систему даже сравнительно небольшого количества морской капусты (10%) приводит к резкому возрастанию вязкости эмульсий. Следовательно, желатин в изучаемых дозировках и условиях получения эмульсий проявляет прежде всего свойст-

ва эмульгатора, а морская капуста - загустителя. Только их совместное введение обеспечивает высокую стабильность и желаемую консистенцию пищевых эмульсий. Подтверждением этого вывода явились результаты исследования условий образования эмульсий, в которых водная фаза заменена рыбным бульоном (табл. 30), содержание морской капусты постоянно - 20%.

Из данных табл. 30 следует, что бульон является необходимым компонентом для обеспечения стабильности эмульсий. Так, если вместо бульона используют воду (образец 1), то эмульсия расслаивается в течение 15-20 с после приготовления. По данным табл. 30 можно проследить взаимосвязь между содержанием сухих веществ в бульоне и стабильностью эмульсий. Последняя становится высокой (эмульсия не расслаивается после замораживания), когда содержание сухих веществ в бульоне достигает 3,4%.

Таблица 30. Влияние содержания сухих веществ в бульоне на стабильность эмульсий

Содержание веществ в бульоне, %	Стабильность эмульсий, % выделившегося масла		
	после центрифугирования свежей эмульсии	после нагревания и центрифугирования	после замораживания и центрифугирования
0	Расслаивается без центрифугирования в течение 15-20 с	Расслаивается после приготовления в течение 15-20 с	Расслаивается после приготовления и центрифугирования в течение 15-20 с
0,5	1,0	1,5	3,8% масла, 15% бульона
1,3	0	0	1,0% масла, 11,8% бульона
2,3	0	0	5,8% капусты
3,4	0	0	0
5,0	0	0	0

По-видимому, белковые вещества, перешедшие в бульон при тепловой обработке, проявляя эмульгирующую способность, участвуют совместно с альгинатами морской капусты в стабилизации структуры эмульсий. Можно предположить, что только органические вещества бульона, обладающие эмульгирующей способностью

(белки), обеспечивают стабильность эмульсий. Однако, как показывают данные исследований, применение одного бульона, даже концентрированного до 5%-ного содержания сухих веществ, положительного эффекта не дает, хотя тенденция повышения стабильности эмульсий с ростом содержания сухих веществ проявляется достаточно отчетливо. Установлено, что только совместное применение бульонов (или растворов желатина) и измельченной морской капусты обеспечивает устойчивость эмульсий к коалесценции и придает им желаемую вязкость, свойственную майонезам.

Структурные свойства эмульсий определяются прежде всего содержанием в них в качестве загустителя морской капусты. На рис. 11 видно, что стабильность эмульсий (% нерасслоившейся эмульсии после нагрева и центрифугирования) возрастает с ростом содержания в них морской капусты и достигает максимального значения при внесении ее в количестве 15-20%. При содержании морской капусты в эмульсиях более 30% ухудшается их сенсорное восприятие за счет появления зеленого цвета, специфического капустного привкуса, чрезмерной густоты, а при количестве морской капусты ниже 15% начинает проявляться склонность эмульсий к коалесценции.

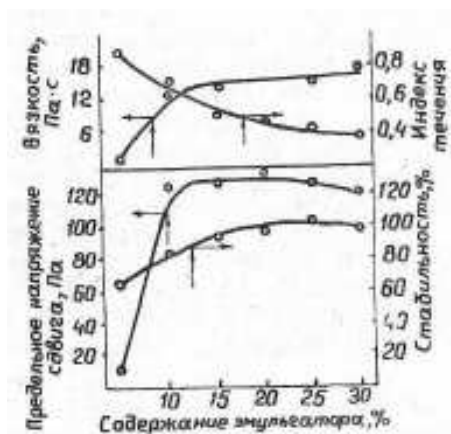


Рис. 11. Влияние содержания морской капусты на стабильность и реологические свойства эмульсий.

Приведенные на рис. 11 данные реологических исследований согласуются с отмеченной зависимостью органолептических свойств и стабильности эмульсий от содержания морской капусты. Так, предельное напряжение сдвига, вязкость эмульсий возрастают с увеличением содержания в них морской капусты, особенно интен-

сивно в интервале 5-15% достигая максимума при 20.%-ном ее содержании. По-видимому, увеличение концентрации эмульгатора и загустителя ведет к росту контактов межмолекулярных пространственных связей в единице объема. При определенной их концентрации число контактов становится достаточным для формирования адсорбционных слоев на поверхности раздела фаз и элементов структурной сетки геля.

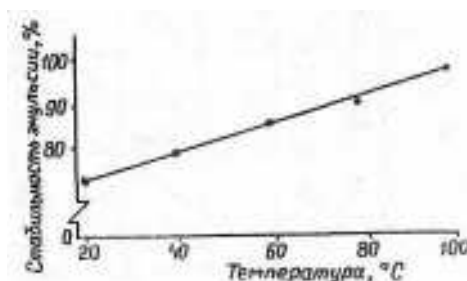


Рис. 12. Влияние температуры на стабильность эмульсий.

Важным технологическим фактором, влияющим на стабильность эмульсий, является температура эмульгирования (рис. 12). При нагревании прямо пропорционально росту температуры возрастает устойчивость эмульсий в отношении расслаивания. Уже отмечалось, что нагревание улучшает процесс диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде. Кроме того, известно, что поверхностное натяжение раствора альгината натрия уменьшается с ростом температуры [14]. С повышением температуры от 80 до 100°C возрастает агрегативная активность молекул, в результате происходит более мелкое и равномерное распределение частичек масла в бульоне и формирование межфазного коллоидного слоя альгината на поверхности раздела фаз. Поэтому образующиеся эмульсии имеют повышенную стабильность по сравнению с приготовленным при температурах от 20 до 60°C при всех прочих равных условиях.

Известно, что не только температурой, но и соотношением водной и масляной фаз определяются структурные свойства эмульсий, содержащих эмульгатор [60]. Данные исследований стабильности и реологических свойств эмульсий, имеющих различное соотношение бульона и масла, при постоянном содержании морской капусты, равном 17%, приведены на рис. 13. При изготовлении образцов эмульсии, увеличивая содержание масла прямо пропорционально уменьшали количество

бульона, и наоборот.

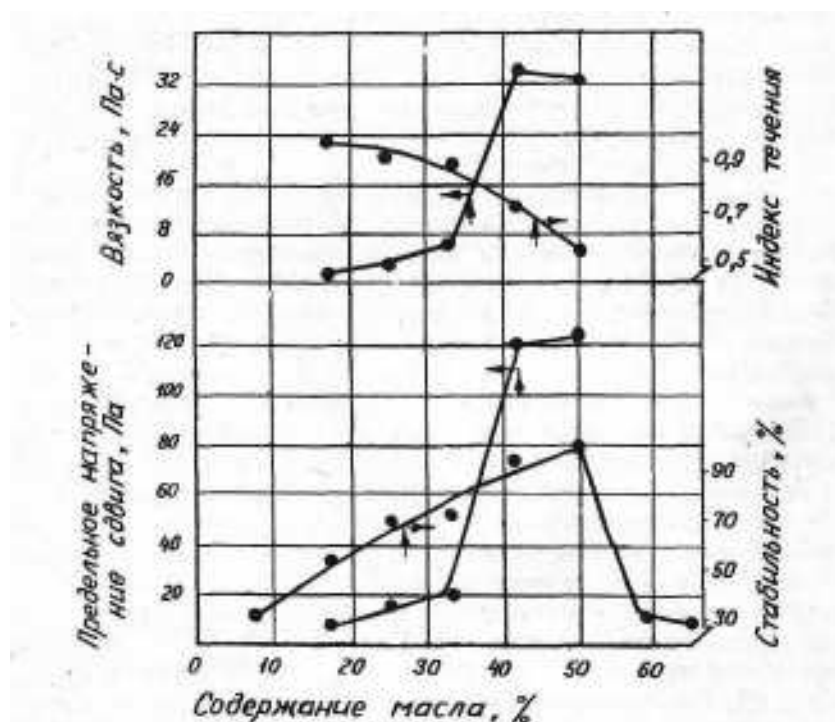


Рис. 13. Влияние соотношения фаз на стабильность и реологические свойства эмульсий

Как видно на рис. 13, эмульсии с низким содержанием масла неустойчивы в отношении расслаивания и имеют невысокие реологические показатели. С увеличением содержания масла (соответственно с уменьшением количества бульона) все исследуемые показатели качества эмульсий возрастают, достигая максимальных значений при количестве масла 45-55%. Дальнейшее увеличение его содержания отрицательно сказывается на стабильности эмульсий. Следовательно, оптимальное содержание такого эмульгатора, как масла, в эмульсиях с морской капустой 45-55%. На практике для обеспечения требуемой консистенции низкожирным (низкокалорийным) эмульсионным продуктам применяют в качестве загустителя микрокристаллическую целлюлозу. При этом максимальная стабильность системы отмечена при содержании масла 60%. Низкожирные эмульсии (20% масла), содержащие микрокристаллическую целлюлозу, имеют реологические свойства, близкие таковым средне- или высокожирных эмульсий [105]. В нашем случае, однако, эффект загущения морской капустой низкожирных эмульсий не обнаружен.

Исследовалось влияние электролитов на стабильность и реологические свой-

ства эмульсий, содержащих морскую капусту (20%). В качестве электролитов применяли вещества, добавляемые обычно в пищевые продукты, в частности, поваренную соль и уксусную кислоту. Результаты исследований представлены на рис. 14 и 15.

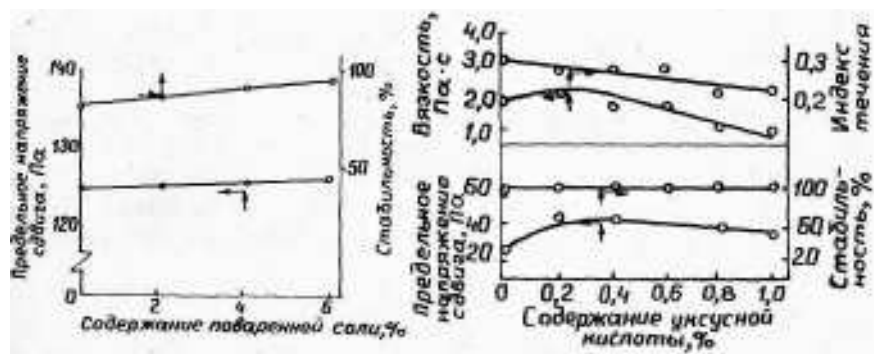


Рис. 14

Рис.15

Рис. 14. Зависимость стабильности и реологических свойств эмульсий от содержания поваренной соли

Рис. 15. Влияние содержания уксусной кислоты на стабильность и реологические свойства эмульсий

Как видно на рис. 14, введение поваренной "соли в состав эмульсий, значительного влияния на стабилизирующую способность морской капусты, содержащую альгинаты, не оказывает. Стабильность эмульсий и предельное напряжение сдвига не изменяются как при добавлении незначительного количества соли, так и в процессе увеличения ее дозировки до значительных величин (6%). Что касается другого электролита - уксусной кислоты, то его влияние на реологические свойства в эмульсии более существенно, несмотря на то, что при этом стабильность системы не изменяется. Предельное напряжение сдвига и вязкость эмульсий повышаются при добавлении уксусной кислоты до 0,2%, дальнейшее увеличение ее содержания ведет к снижению этих реологических показателей. Концентрация уксусной кислоты 0,2% обеспечивает рН среды 4,97. По литературным данным, максимальная прочность межфазного слоя для альгината натрия может быть получена при рН 5, когда имеются оптимальные условия для конформационных изменений макромолекул и их взаимодействия [44].

Таким образом, оптимальными технологическими параметрами получения пищевых эмульсий являются следующие: содержание морской капусты - 15-25%,

растительного масла 45-555 к массе эмульсий; температура эмульгирования 95-97°C; pH среды около 5; содержание сухих веществ в бульоне более 3,4%.

Применение морской капусты дает положительный эффект при эмульгировании масла и фильтрованных ферментных гидролизатов. Помимо морской капусты (15%), в состав эмульсий вводили уксусную кислоту (0,5%) и поваренную соль (1,5%). В результате получены эмульсии, имеющие одинаковые органолептические показатели, несмотря на то, что в их состав входят ферментные гидролизаты с разными органолептическими и физическими свойствами. Все эмульсии имеют желто-зеленый цвет, приятный с кисловатым оттенком запах, консистенцию густой сметаны и кисловатый вкус. Они являются эмульсиями типа "масло в воде". Физические свойства эмульсий, полученных на основе различных ферментных гидролизатов, приведены в табл. 31.

По данным табл. 31 можно сделать вывод, что с увеличением концентрации фермента и продолжительности ферментализации возрастают вязкость и стабильность эмульсий, в результате повышения в системе количества сухих веществ, в том числе и продуктов гидролиза коллагена, обладающих эмульгирующими свойствами.

Кроме того, стабильные эмульсии заданной консистенции могут быть получены на основе ферментных гидролизатов, продолжительность ферментализации которых была не менее 5 ч. Основываясь на литературных данных, согласно которым в большинстве случаев указывается температура 50°C [33], исследована эмульгирующая способность ферментных гидролизатов, полученных при данной температуре (табл. 32).

Таблица 31. Зависимость структурных характеристик эмульсий от условий ферментализа
($t_{const} = 21^{\circ}\text{C}$)

Концентрация фер- мента, %	Продолжительность ферментализа, ч	Характеристика эмульсий	
		стабильность, %	вязкость, Па-с
	Протосубтилин Г20Х		
0,100	1	90	2,57
	2	90	2,60
	3	92	3,60
	4	92	3,90
	5	100	4,23
0,150	1	89	4,58
	2	90	4,60
	3	90	4,63
	4	91	3,90
	5	97	4,81
0,200	1	90	4,01
	2	92	4,50
	3	95,5	4,75
	4	98	4,69
	5	100	4,70
	Мацеробациллин ГЗХ		
0,010	1	90	3,09
	2	90	4,12
	3	93	3,08
	4	99	4,29

	5	99	4,95
0,015	1	89	3,90
	2	92	4,01
	3	96	4,25
	4	98	4,73
	5	100	4,95
0,020	1	90	4,20
	2	93	4,46
	3	94	4,70
	4	100	5,01
	5	100	5,27
	Щелочная протеаза		
0,010	1	89	4,50
	2	93	4,70
	3	97	5,03
	4	99	5,90
	5	100	5,95
0,015	1	89	4,50
	2	93	4,70
	3	97	6,70
	4	92	6,65
	5	95	6,80
0,020	1	92	5,30
	2	92	6,30

	3	97	6,50
	4	98,2	7,92
	5	100	8,25

Эксперименты проводили при рН 7, соотношении воды и кожи минтая 1:2, количестве загустителя морской капусты 15% к массе эмульсий.

Как следует из данных табл. 32, с ростом концентрации ферментов и продолжительности ферментализации увеличиваются стабильность и вязкость эмульсий, а степень дисперсности уменьшается. Причем уже 40-минутная обработка дает достаточную степень гидролиза азотистых веществ, позволяющую получать стабильные эмульсии.

Все полученные эмульсии имели консистенцию густой сметаны, бело-серый цвет, слабый рыбный запах, кисловатый вкус и являлись эмульсиями типа масло-вода.

Таким образом, повышение температуры ферментализации до 50°C позволяет сократить продолжительность процесса с 5 ч до 40-60 *мин.*

Исследовано совместное влияние на структуру эмульсий белков (желатиноподобных веществ) бульонов и полисахарида агара.

Таблица 32. Физические свойства и дисперсность эмульсий, приготовленных на основе ферментных гидролизатов, полученных при температуре 50°C.

Концент- рация фермента, %	Продолжи- тельность ферментоли- за, мин	Содержа- ние сухих веществ в бульоне, %	Стабиль- ность эмульсий., %	Вязкость эмульсий, Па*с	Среднее число наблюдаемых в одном поле зрения частиц (шт.) размером, мкм							Средний диаметр частиц, мкм
					До2	До4	До6	До8	До 10	До 12	Больше 12	
	Протосубтилин Г20Х											
0,100	40	2,3	96	11,4	23	9	5	5	6	18	-	6,80
	60	2,1	99	12,8	20	5	3	3	5	15	-	6,75
	80	2,4	100	13,1	20	8	3	5	5	17	-	6,55
0,150	40	3,2	95	12,1	20	9	5	9	-	18	-	6,55
	60	3,1	98	14,3	27	10	9	8	-	20	-	6,00
	80	3,4	100	15,0	35	38	25	-	-	30	-	5,90
0,200	40	3,2	98	12,9	35	12	5	3	3	15	23	5,90
	60	3,1	100	13,9	28	10	3	5	5	5	20	5,50
	80	3,4	100	16,8	30	14	10	5	6	6	1	5,10
	Мацеробациллин Г3Х											
0,010	40	2,9	98	12,5	45	10	7	17	17	3	11	5,30
	60	3,0	99	14,1	30	5	12	18	5	-	20	5,50
	80	3,2	100	14,7	29	9	18	9	11	5	9	4,80
0,015	40	3,2	100	15,7	25	22	12	18	5	3	1	6,80
	60	3,4	100	16,9	28	16	5	7	1	-	1	5,47
	80	4,4	100	17,3	19	29	15	3	5	6	1	4,90
0,020	40	4,2	99	15,4	28	17	10	20	3	1	-	7,69
	60	4,5	100	16,9	30	2	2	3	1	10	-	6,55
	80	5,2	100	17,5	25	7	8	15	6	3	-	5,00
	Щелочная протеаза											

0,010	40	3,1	93	13,1	30	15	10	5	2	1	15	6,90
	60	3,4	96	14,3	29	10	9	3	1	1	17	4,90
	80	5,0	100	14,1	15	10	3	5	2	1	-	4,20
0,015	40	4,4	98	13,1	31	25	10	15	10	2	-	4,90
	60	5,0	100	15,2	29	17	3	7	7	3	-	4,20
	80	5,0	100	16,6	25	5	3	5	3	15	-	4,03
0,020	40	6,1	100	14,9	30	31	9	3	8	11	-	4,50
	60	7,6	100	17,0	28	9	7	5	-	2	-	4,30
	80	8,3	100	23,3	25	19	5	3	1	10	-	4,00

Отдельное использование белков рыбных бульонов и агара как эмульгаторов не позволяет получать стабильные эмульсии. В табл. 33 показаны результаты исследования эмульсий, полученных на основе рыбного бульона с содержанием сухих веществ 3,6% и агара, который вводят в количестве от 0,1 до 1,0%. Соотношение масла и бульона 1:1, температура эмульгирования $85 \pm 2^\circ\text{C}$.

Таблица 33. Влияние дозировки агара на стабильность эмульсий на основе рыбного бульона

Содержание агара, %	Стабильность, %	Характеристика эмульсий
0,1	88	Жидкая, расслаивается через 30 мин
0,2	95	Тоже
0,3	100	Консистенция соусоподобная
0,4	100	Консистенция сметаны
0,5	100	Консистенция густой сметаны
0,6	100	Консистенция студня
1,0	100	Плотная, желеобразная консистенция

Из данных табл. 33 следует, что при концентрации агара менее 0,3% эмульсии имеют недостаточную стабильность и жидкую консистенцию. При дозировке агара 0,5% и более эмульсии стабильны, но приобретают плотную желеобразную консистенцию. Поэтому оптимум концентрации агара находится в пределах от 0,3 до 0,4%.

Другим лимитирующим фактором при получении стабильных эмульсий с агаром является концентрация сухих веществ в бульоне. Установлено, что стабильные эмульсии, содержащие 0,3% агара, можно получить на основе рыбных бульонов, если в последних содержится сухих веществ не менее 3,6%.

Что касается температуры, то максимальная стабильность системы достигается в случае проведения эмульгирования при температуре выше 85°C.

Уксусная кислота (0,1-0,6%) существенного влияния на стабильность эмульсий не оказывает.

Таким образом, совместное использование бульона и агара позволяет получать стабильные эмульсии.

Известно, что для придания свойств слабого или прочного тела водной фазе применяется не один, а два полисахарида и более.

Своеобразными структурными регуляторами выступают галактоманнаны, которые сами по себе не образуют прочного геля, но могут придавать определенные реологические свойства другим полисахаридам, добавляемым в системы, при этом на более низких уровнях.

Убедительным подтверждением сказанного выше является получение прочных гелей на основе агар-агара, каррагенанов, ксантана, в которые дополнительно вводят галактоманнан, например, муку из плодов рожкового дерева (23% галактозы, 77% маннозы). В этом случае образование плотных прочных гелей происходит при негелеобразующих концентрациях агарозы (0,05%) и каппа-каррагенана (1%). Один ксантан при всех доступных концентрациях придает водным системам свойства слабого геля, но с примесью муки из плодов рожкового дерева образует плотные прочные гели [94].

На гелеобразование можно влиять путем модификации химической структу-

ры участвующих в нем полисахаридов. Так, в случае агар-агара незамещенная агароза демонстрирует сильнейшее гелеобразующее взаимодействие с галактоманнанами. Чем выше степень естественного замещения О-метильными, О-сульфатными и пировиноградными кислыми кетальными группами в разновидностях агара, тем меньше гелеобразующее взаимодействие с галактоманнанами. Подобная зависимость от величины О-сульфатирования наблюдается и у каррагенанов. Например, каппа-каррагенан, О-сульфатированный наполовину, образует гели с мукой из плодов рожкового дерева, в то время как йотта-каррагенан с двойным уровнем О-сульфатирования показывает отсутствие гелеобразующего взаимодействия с любыми галактоманнанами. Что касается ксантана, то деацетилирование значительно увеличивает его гелеобразующее взаимодействие с галактоманнанами [94].

Структурные изменения в молекуле галактоманнана также влияют на его гелеобразующее взаимодействие с другими полисахаридами. Наиболее эффективными галактоманнанами в совместных гелеобразующих системах являются те, в которых основная маннановая цепь меньше всего замещена D-галактозой. Порядок размещения D-галактозных заместителей вдоль основной маннановой цепи также играет важную роль. Галактоманнаны с большей пропорцией больших областей незамещенных блоков или сторон вдоль основной маннановой цепи лучше взаимодействуют с агарами, каррагенанами и ксантанами; это согласуется с предположением о том, что молекулярным источником этих гелеобразующих взаимодействий является упорядоченное связывание незамещенных широких ленточных конформаций основной маннановой цепи с двойными спиралевидными областями агаров и каррагенанов или однократно повернутой упорядоченной конформацией ксантана [94].

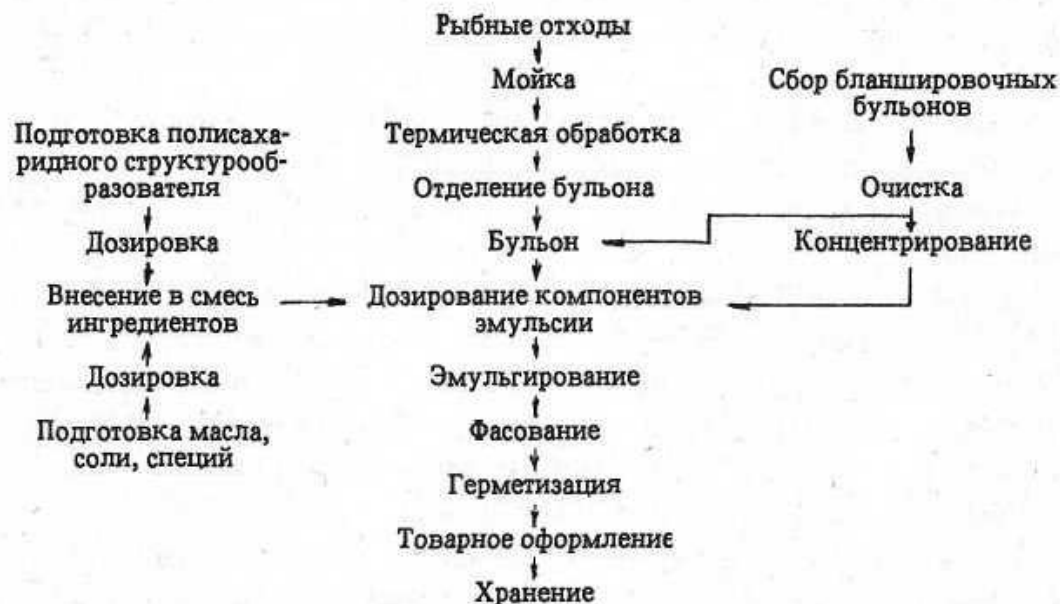
Функциональные свойства полисахаридов можно изменять модификацией их структуры методом биотехнологии. При этом можно проводить модификацию структуры дешевого материала для соответствия ее структуре и свойствам более дорогих аналогов, а также развитие новых структур, которые могли бы приобретать требуемые свойства. Например, использование маннуронан-С-5-эпимеразы (рН 7 в присутствии ионов кальция) приводит к увеличению содержания гулуруновой кислоты в альгинате, что сопровождается значительным повышением прочности аль-

гинатного геля [94]. Другим примером может быть мука гуар, имеющая высокое содержание галактозы, проявляющая низкую функциональность и являющаяся дешевым продуктом. Мука из плодов рожкового дерева имеет низкое содержание галактозы, проявляет высокие функциональные свойства, но является дорогим продуктом. Исследования показали, что свойства гуар можно улучшить обработкой ферментом α -галактозидазой. В результате содержание галактозы становится меньше, чем в натуральной муке из плодов рожкового дерева, а функциональные свойства возрастают.

Глава 5. ТЕХНОЛОГИЯ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЫ

5.1. Продукты коагуляционной структуры

Выше было показано, что совместное применение двух структурообразователей, один из которых белковый, а другой полисахаридной природы, позволяет получать эмульсионные продукты заданных структурных характеристик. Рекомендовано в качестве белкового компонента использовать желатиноподобные вещества, содержащиеся в рыбных бульонах, а в качестве полисахаридов - хитозан или альгиновую кислоту и ее соли, входящие в состав морской капусты. На основании совместного использования этих структурообразователей разработана технология производства пищевых эмульсий типа майонеза, схема которой представлена ниже.



Для изготовления соусов используют пищевые рыбные отходы (головы, кожу, плавники), получаемые при разделке рыбы сырца и мороженой всех семейств и видов и морскую капусту сырец, мороженую или сушеную, а также хитозан, масло растительное, сахар, поваренную соль, специи.

Пищевые отходы, полученные при разделке рыбы, направляют на мойку в морской воде температурой не выше 115°C , одновременно с мойкой удаляют слизь, чешую, остатки внутренностей, кровь и другие загрязнения. Затем отходы варят в пресной воде в течение 1 ч (соотношение рыбных отходов и воды 1:1). Полученную в процессе варки массу фильтруют для отделения бульона от твердой части и взвешенных частиц. В зависимости от вида используемого сырья количество сухих веществ в бульоне должно быть от 3,4 до 1%.

Допускается использование бланшировочных бульонов, образующихся в консервном производстве. Их собирают в накопительные емкости из нержавеющей эмалированного металла. Допускается хранение бульона не более 2 ч. Если содержание сухих веществ в бульоне недостаточное (менее 3,4%), его концентрируют, как правило, упариванием или методом ультрафильтрации. Подготовленный бульон смешивают с компонентами.

Параллельно подготавливают полисахаридный структурообразователь. Промытую морскую капусту в кусках и слоевищах измельчают на волчке до получения

частиц размером не более 3 мм и варят в течение 1,0-1,5 ч (соотношение воды и капусты 0,5:1). При использовании сушеной морской капусты ее перед измельчением замачивают в пресной воде (соотношение капусты и воды 1:4) в течение 4-6 ч.

Для приготовления раствора хитозана в рыбный бульон вносят предварительно измельченный до порошкообразного состояния хитозан, добавляют уксусную кислоту и смесь перемешивают до полного растворения хитозана.

В результате многочисленных дегустаций установлены наиболее приемлемые рецептуры соусов и майонезов (табл. 34).

Таблица 34. Рецептуры соусов, кг на 1000 учетных банок

Наименование компонентов	Соус			
	"Особый"	"Закусочный"	"Нептун"	"Пикантный"
Рыбный бульон	166,62	176,53	96,20	107,23
Хитозан	1,08	0,90	-	-
Кислота уксусная 80%-ная	1,80	3,60	1,80	1,80
Масло подсолнечное дезодорированное	180,00	108,00	108,00	108,00
Соль сорта "Экстра"	3,90	5,40	3,90	5,40
Сахар-песок	5,40	14,40	5,40	14,40
Томат-паста 30%-ная	-	36,10	-	36,10
Лук сушеный (замоченный)	-	13,80	-	13,80
Перец душистый	-	0,90	-	0,90
красный среднежгучий	1,60	1,10	1,10	1,10
Лист лавровый	-	0,07	-	0,07
Лавровое масло (50%-ный спиртовой раствор)	0,40	-	0,40	-
Морская капуста вареная	-	-	72,00	72,00
Выход с учетом 3% потерь при эмульгировании, перемешивании и укладке в тару	360,80	360,80	360,80	360,80

При наборе рецептуры в смеситель подают нагретое до температуры 110°C растительное масло, раствор хитозана в бульоне, морскую капусту и другие компоненты. Подготовленную смесь нагревают до температуры 95-97°C при постоянном

перемешивании, затем эмульгируют в гомогенизаторе или механическом смесителе в течение 2-5 мин. Горячий соус (температурой 60-70°C) разливают в стеклянные, полимерные или металлические банки вместимостью не более 353 см³. Внутренняя поверхность металлических банок и крышек должна быть покрыта лаком или эмалью. Банки герметизируют, моют, сушат, этикетируют, укладывают в ящики и направляют на хранение при температуре от минус 2 до плюс 2°C не более 4 мес.

Полученный соус имеет однородную, густую консистенцию. Цвет соуса от светло-серого до белого, если в состав входит томат-паста, то оранжево-красный; вкус, запах приятные, свойственные данному виду соуса. Массовая доля сухих веществ не менее 40%, поваренной соли -от 2,5 до 3,5%, кислотность (в пересчете на яблочную кислоту) от 0,2 до 0,6% Расслоение соуса не допускается.

Соус содержит (%по массе) белка 6,4-6,5; жира 31,5-51,5; углеводов -0,8-6,2; минеральных веществ 0,52-0,65; воды 35,5-55,3. Расчетная калорийность соуса 1,6-2,0*10³ кДж.

Согласно санитарным требованиям МАФАНМ соусов должно быть не более 5,0*10⁴ кое в 1 см³, не допускается присутствие в 1 см³ бактерий группы кишечной палочки, спор сульфидредуцирующих клостридий в 0,1 г, патогенных микроорганизмов.

Данные реологических исследований соусов, приготовленных по описанной технологии, приведены на рис.16. Срок выдержки соусов 1 сут, температура 20±1С.

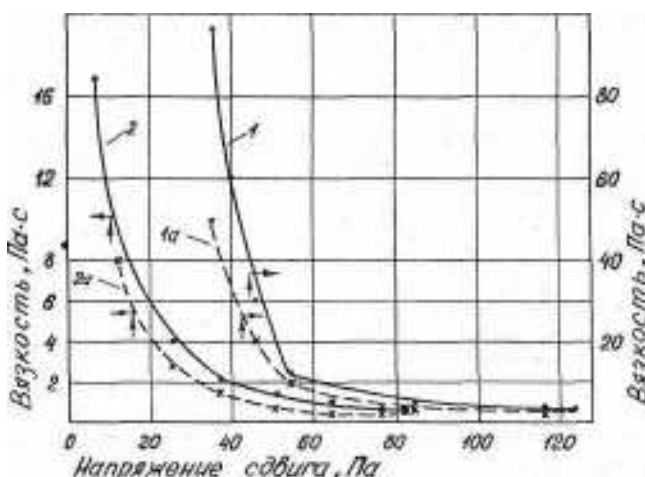


Рис. 16. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига: 1,1а — соус "Пикантный"; 2,2а — соус "Нептун"

На рис. 16 видно, что кривые течения соусов характерны для струк-

турированных систем. Подобные кривые получены для майонеза "Провансаль" и сметанных эмульсий [11, 29]. Отмечено, что соус "Нептун" обладает значительно большей вязкостью, чем соус "Пикантный", соответственно и большее напряжение надо приложить для разрушения его структуры. При малых напряжениях сдвига структура соусов не разрушается, вязкость их высокая. По мере возрастания нагрузки начинается разрушение структуры, вязкость резко падает. Объясняется это тем, что вследствие разрушения структуры ее элементы, агрегаты, ориентируются в направлении течения [11]. Наконец, при определенном напряжении сдвига происходит интенсивное разрушение пространственного каркаса (80 *Па* для соуса "Нептун" и 40 *Па* для соуса "Пикантный") и кривые переходят в горизонтальную линию, вязкость становится минимальной, характерной для разрушенной структуры и постоянной независимо от напряжения сдвига.

Структура исследуемых соусов обладает тиксотропией, о чем свидетельствует наличие гистерезисных петель (см. рис. 16, 1а, 2а) при постепенном снятии нагрузки. Обнаружение последних позволяет отнести структуру соусов к коагуляционным структурам.

С целью установления сроков хранения исследовали изменения стабильности, органолептических, микробиологических и реологических показателей соусов во времени (табл. 35).

За основные микробиологические показатели принято число колоний, образующих единиц (*кое*) мезофильных, аэробных и факультативно-аэробных бактерий (МАФАнМ) в 1 г продукта.

Из данных табл. 35 следует, что в течение всего периода хранения оба соуса проявляют высокую стабильность. Так, количество выделившегося масла после 4 мес хранения возросло у соуса "Нептун" лишь на 0,2%, у соуса "Пикантный" - на 0,1% по сравнению с его содержанием в свежеприготовленных эмульсиях. Даже после такого длительного хранения стабильность соусов соответствует требованиям стандарта (не превышает 1,5% выделившегося масла).

, Данные табл. 35 показывают, что соусы имеют достаточно высокие органолептические показатели. Причем после 2 мес хранения качество соуса "Нептун"

улучшается на 0,3 балла, соуса "Пикантный" - на 0,4 балла. При дальнейшем хранении тенденция улучшения органолептических свойств отмечается у соуса "Нептун". Так, к окончанию хранения дегустаторы оценили качество этого соуса в 4,9 балла. Предположительно улучшение органолептических свойств соусов при хранении объясняется их созревaniem.

Результаты микробиологических исследований свидетельствуют, что общее число мезофильных бактерий в 1 см^3 свежеприготовленных соусов находится в пределах от $3,2 \cdot 10^2$ до $1,4 \cdot 10^3$ и в процессе хранения снижается до $1,2 \cdot 10^2$ и $1,2 \cdot 10^3$ у соусов "Нептун" и "Пикантный" соответственно. Для сравнения этот показатель у многокомпонентных рыбных кулинарных продуктов должен быть не более $5 \cdot 10^3$. Число спор аэробных мезофилов в обоих соусах не превышает $4,0 \cdot 10^1$ в 1 см^3 . Только в свежеприготовленных соусах присутствовали споры анаэробных мезофильных бактерий в 10 см^3 . Через 1 мес хранения микроорганизмы данной группы в соусах отмирают. После длительного хранения соусов в них не обнаружены дрожжевые и плесневые грибы.

**Таблица 35. Изменение физических, органолептических
и микробиологических показателей соусов в процессе хранения**

Показатели	Продолжительность хранения, мес				
	0	1	2	3	4
Стабильность, количество выделенного масла, %	$\frac{0,3}{0,4}$	$\frac{0,1}{0,4}$	$\frac{0,1}{0,5}$	$\frac{0,1}{0,6}$	$\frac{0,4}{0,6}$
Органолептическая оценка, средний балл	$\frac{4,3}{4,3}$	$\frac{4,3}{4,3}$	$\frac{4,6}{4,7}$	$\frac{4,8}{4,7}$	$\frac{4,9}{4,7}$
Микробиологическая оценка МА-ФАНМ, кое/см	$\frac{3,2 \cdot 10^2}{1,4 \cdot 10^3}$	$\frac{4,2 \cdot 10^3}{1,2 \cdot 10^3}$	$\frac{1,8 \cdot 10^2}{1,8 \cdot 10^3}$	$\frac{1,0 \cdot 10^2}{1,2 \cdot 10^3}$	$\frac{1,2 \cdot 10^2}{-}$
Споры мезофилов аэробных в 1 см	$\frac{2 \cdot 10}{3 \cdot 10}$	$\frac{1 \cdot 10}{2 \cdot 10}$	$\frac{\text{отсутствуют}}{3 \cdot 10}$	$\frac{1 \cdot 10}{3,0 \cdot 10}$	$\frac{1 \cdot 10}{-}$
анаэробных в 10 см ³	Присутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют
Грибы плесневые в 1см ³	Отсутствуют единичные клетки	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют
дрожжевые в 1см ³	$\frac{1,0 \cdot 10}{1,6 \cdot 10}$	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют

Примечание. Над чертой даны показатели соуса "Пикантный", под чертой - соуса "Нептун".

На рис. 17 показано изменение реологических показателей соусов в хранении (предельного напряжения (θ); пластической вязкости η ; вязкости при единичном значении скорости вращения ротора В; индекса течения).

Кривые на рис. 17 характеризуют общие закономерности поведения соусов в хранении: предельное напряжение сдвига и вязкость соуса "Нептун" значительно выше, чем соуса "Пикантный"; соответственно индекс течения имеет обратную зависимость; структура соусов стабильна в течение всего периода хранения, при этом проявляется слабая тенденция к ее упрочению на конечной стадии хранения. Так, θ

и η у соуса "Нептун" возрастают через 4 мес хранения на 14,2 и 27,6% соответственно в сравнении с первоначальными значениями. Подобное увеличение вязкости в процессе хранения отмечалось у майонеза, содержащего в качестве эмульгатора растительный белок [8, 45]. Объясняется это тем, что процесс формирования структуры систем, содержащих в качестве эмульгатора высокомолекулярные вещества, развивается во времени.

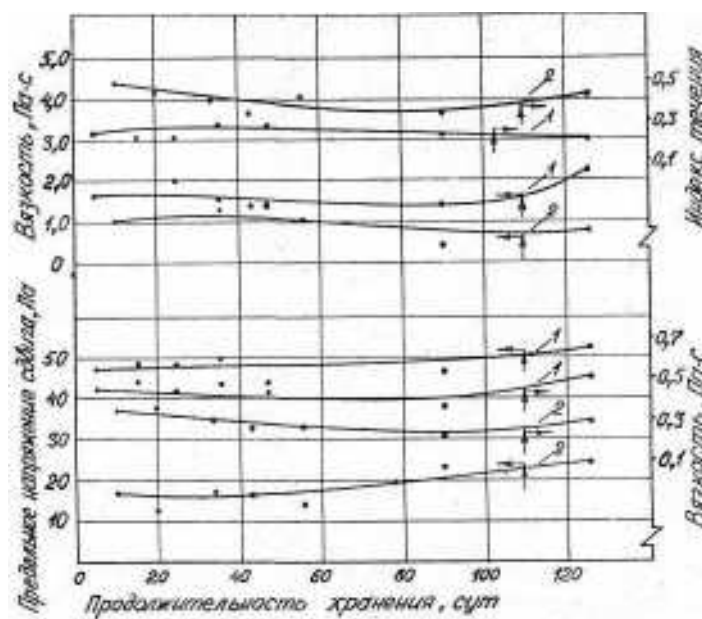


Рис. 17. Изменение реологических свойств соусов в хранении: 1,2— соусы "Нептун" и "Пикантный" соответственно

Таким образом, установлено, что в течение длительного хранения соусы, стабилизированные морской капустой, устойчивы в отношении расслаивания, а показатели их реологических свойств несколько возрастают, что свидетельствует об упрочении структуры. В процессе хранения заметного ухудшения качества соусов не наблюдается, а их микробиологическое состояние соответствует требованиям, предъявляемым к многокомпонентным рыбным кулинарным продуктам.

Известно, что к существенным недостаткам пищевых эмульсий относят нестабильность их структуры при термической обработке. Это прежде всего относится к эмульсиям, содержащим белковые эмульгаторы, теряющие свои функциональные свойства при высоких температурах вследствие тепловой денатурации.

Исследования изменений структурных свойств эмульсий, полученных на основе комбинирования структурообразователей (белков рыбного бульона и альгина-

тов морской капусты), при термической обработке показали, что данные системы обладают высокой термостабильностью (табл. 36).

Таблица 36. Влияние температуры на структурные свойства соусов

Температура, °C	θ_0 , Па	η , Па·с	Стабильность, %
20	$\frac{42,43}{15,01}$	$\frac{2,99}{1,23}$	$\frac{98}{96}$
40	$\frac{67,91}{12,59}$	$\frac{2,52}{1,01}$	$\frac{99}{98}$
60	$\frac{50,68}{10,39}$	$\frac{2,70}{0,89}$	$\frac{98}{97}$
80	$\frac{61,73}{12,70}$	$\frac{2,86}{0,96}$	$\frac{97}{96}$
100	$\frac{64,14}{11,11}$	$\frac{2,59}{0,83}$	$\frac{98}{98}$
120	$\frac{58,70}{14,14}$	$\frac{2,71}{0,85}$	$\frac{97}{98}$

Примечание. Над чертой даны показатели соуса "Нептун", под чертой — соуса "Пикантный".

Показатели реологических свойств соусов "Нептун" и "Пикантный" остаются приблизительно на одном уровне при их нагревании от 20 до (табл. 36). Что касается стабильности, то термическая обработка соусов несущественно изменяет этот показатель.

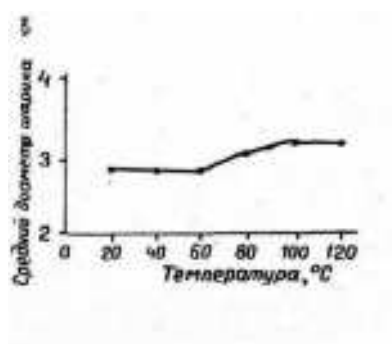


Рис. 18. Изменение диаметра жировых шариков при нагревании соуса "Пикантный"

На рис. 18 также видны незначительные изменения структуры эмульсий (соус "Пикантный") при термической обработке. До термической обработки эмульсия имела высокую степень дисперсности, средний диаметр капелек жира составлял 2,8 мкм. В процессе нагревания степень дисперсности эмульсии изменилась незначительно. Так, после нагревания до температуры 120°C средний диаметр капелек жира увеличился только до 3,2 мкм.

Обобщение научных данных по исследованию структуры эмульсий при нагреве свидетельствует о целесообразности использования разработанного способа получения эмульсионных систем в технологии стерилизованных консервов.

Разработана технология рыбных консервов "Минтай в майонезных соусах", "Камбала обжаренная в майонезе "Пикантный", "Камбала обжаренная в майонезе "Нептун", "Окунь дальневосточный (терпуг) обжаренный в майонезе "Нептун".

Результаты микроскопического исследования майонезов в консервах после стерилизации при температуре 115° С (табл. 37) свидетельствуют о довольно высокой степени дисперсности эмульсий: число мелких шариков гораздо больше, чем крупных. Средний диаметр частиц от 2,89 до 4,76 мкм.

Таблица 37. Стабильность и дисперсность майонезов в рыбных консервах

Консервы	Ста- биль- ность, %	Среднее число наблюдаемых в одном поле зрения частиц (шт.) размером, мкм								Средний диаметр частиц, мкм
		до 1	до 2	до 3	до 4	до 5	до 6	до 10	более 12	
Камбала, об- жаренная в майонезе "Пикантный"	92,9	401	341	167	52	10	16	6	7	4,76
Камбала, об- жаренная в майонезе "Нептун"	91,5	469	399	106	62	23	23	11	3	3,05
Окунь даль- невосточный (терпуг), об- жаренный в майонезе "Пикантный"	92,5	463	272	162	44	18	24	6	12	3,27
Окунь даль- невосточный (терпуг), об- жаренный в майонезе "Нептун"	92,5	348	265	200	88	57	11	22	9	2,89

Экспериментальные данные показывают, что майонезные соусы после стерилизации не расслаиваются; стабильность майонеза во всех консервах выше 90%.

Для характеристики пищевой ценности консервов нового ассортимента определен их общий химический состав (табл. 38).

Данные табл. 38 показывают, что рыбные консервы в майонезных соусах имеют высокую пищевую ценность, являются высококалорийными продуктами питания.

Для определения продолжительности возможного хранения рыбных консервов в майонезе их производственную партию хранили при температуре 20-25° С в течение года. Через 15 сут после изготовления консервов, а затем через каждые 3 мес их хранения определяли органолептические и физико-химические показатели

качества.

Таблица 38. Общий химический состав и калорийность рыбных консервов в майонезе

Консервы	Массовая доля, %					Калорийность, ккал/100г
	белка	липидов	углеводов	минеральных веществ	воды	
Камбала, обжаренная в майонезе "Пикантный"	12	17	2,6	5,70	62,70	218
Камбала, обжаренная в майонезе "Нептун"	14	22	1,8	5,08	57,12	220
Окунь дальневосточный (терпуг), обжаренный в майонезе "Пикантный"	14	17	2,7	4,17	61,13	227
Окунь дальневосточный (терпуг), обжаренный в майонезе "Нептун"	12	26	1,6	5,22	55,18	298

По результатам органолептической оценки показатели качества рыбных консервов в майонезах на протяжении всего периода хранения соответствуют требованиям ТУ 15-01 1532-90 "Рыба обжаренная в майонезе". Куски рыбы целые, не разваливаются при выкладывании на тарелку, равномерно покрыты майонезом. Консистенция кусков рыбы мягкая, сочная. Майонез однородный с мелкими включениями измельченной морской капусты, густой консистенции. Цвет майонеза "Нептун" от светло-серого до кремово-серого, а майонеза "Пикантный" - от оранжевого до красно-коричневого. Вкус и запах продукта приятные, свойственные данному виду консервов. Густой майонезный соус гармонично сочетается с обжаренной рыбой.

Результаты определения массового состава и физико-химических показателей качества консервов при хранении представлены в табл. 39.

Анализ результатов показывает, что количество твердой части не ниже 60, а майонеза - не более 40% к массе нетто консервов, как это и требуется согласно дей-

ствующей нормативно-технической документации. Выдерживаются нормы поваренной соли, кислотности и содержания сухих веществ. Стабильность майонеза в консервах выше 90%, но с увеличением продолжительности хранения она несколько уменьшается. Содержание азота летучих оснований 0,024 -0,056%.

Таблица 39. Изменение физико-химических показателей качества рыбных консервов в майонезе в процессе хранения.

Консервы	Продолжительность хранения, мес.	Масса нетто, г	Количество, % к массе нетто		Стабильность майонеза, %	Доля поваренной соли, % по массе	Титруемая кислотность, % по яблочной кислоте	Доля сухих веществ, % по массе	Содержание азота летучих оснований, %
			рыбы	майонеза					
Камбала обжаренная в майонезе «Пикантный»	0,5	247	61	39	98,5	2,07	0,31	38,30	0,043
	3,0	251	61	39	97,0	1,92	0,41	35,40	0,038
	6,0	251	63	37	92,9	1,58	0,31	39,40	0,025
	9,0	250	64	36	-	2,19	0,40	35,27	0,041
	12,0	249	55	45	91,5	1,80	0,35	37,60	0,045
Камбала обжаренная в майонезе «Нептун»	0,5	254	60	40	99,5	2,14	0,26	42,88	0,024
	3,0	250	64	36	95,0	1,77	0,31	37,90	0,038
	6,0	246	62	38	91,5	1,51	0,26	44,38	0,027
	9,0	249	61	39	-	1,64	0,34	39,53	0,031
	12,0	243	66	34	91,0	1,47	0,24	47,92	0,026
Окунь дальневосточный (терпуг) обжаренный в майонезе «Пикантный»	0,5	249	64	36	98,5	1,84	0,25	39,87	0,056
	3,0	248	62	38	93,5	1,82	0,34	39,00	0,054
	6,0	254	64	36	92,5	1,42	0,26	42,15	0,043
	9,0	245	65	35	-	1,81	0,33	36,14	0,046
	12,0	245	61	33	92,0	1,71	0,27	38,15	0,051
Окунь даль-	0,5	251	64	36	99,5	1,72	0,39	54,82	0,050

невосточный (тер- пуг)обжарен- ый в майоне- зе «Нептун»	3,0	247	64	36	96,0	1,62	0,32	39,70	0,040
	6,0	248	65	35	92,5	1,31	0,24	44,60	0,030
	9,0	249	66	34	-	1,41	0,31	42,18	0,034
	12,0	244	66	34	92,2	1,48	0,24	44,41	0,044

Микробиологические исследования хранившихся в течение года опытных образцов консервов показали, что все они промышленно стерильны.

По аналогии с рыбными консервами в томатном соусе рекомендуется хранить рыбные консервы в майонезных соусах не более 1,5 года.

Разработана технология пресервов из морепродуктов в различных соусах. В результате органолептических исследований предлагаются рецептуры заливок (табл. 40), получивших наиболее высокую оценку дегустаторов.

Таблица 40. Рецептуры заливок для пресервов

Компоненты	Содержание (%) в рецептурах				
	№1	№2	№3	№4	№5
Рыбный бульон	40,2	33,2	34,8	40,5	42,0
Масло растительное	40,2	33,2	34,8	40,5	42,0
Уксусная кислота 70%-ная	0,7	0,7	0,4	0,5	0,5
Соль "Экстра"	3,0	3,5	3,5	3,0	3,0
Сахар	1,5	1,0	1,0	1,5	1,5
Перец					
Красный среднежгучий	0,8	0,8	0,2	0,5	0,6
Черный душистый	-	0,5	0,15	0,2	0,3

Томат-паста 30%-ная	-	10	10	-	-
Морская капуста	10	10	13	13	13

В приведенных рецептурах количество вносимой в качестве загустителя морской капусты составляет 10-13%, что значительно меньше, чем в майонезах и соусах для консервов (18-25%). Необходимость уменьшения дозы загустителя вызвана отсутствием высокотемпературной обработки. Кроме того, заливки для пресервов лучше воспринимаются, когда они менее густые.

В то же время эти заливки должны обладать стабильностью в отношении расслаивания на водную и масляную фазы.

Разработана технология пресервов "Кальмар в майонезных соусах" с использованием заливок, рецептуры которых приведены в табл. 40. Кальмара размораживают, разделявают, используя подварку при обесшкуривании, шинкуют и направляют на посол. Кальмара выдерживают в уксусно-солевой заливке (концентрация соли 6%, уксусной кислоты - 1,5%) в течение 5 мин до достижения содержания в мясе соли 2,5-3,5%, уксусной кислоты 0,4-0,8% (по яблочной кислоте). По окончании посола полуфабрикат выдерживают для стечки тузлука и укладывают в стеклянную или полимерную тару вместимостью до 250 см³. В банки с кальмаром заливают предварительно приготовленную заливку, после чего их герметизируют и направляют на товарное оформление.

Исследование органолептических свойств пресервов в хранении профильным методом [41] показало, что наиболее заметные положительные изменения в их качестве имеют место в течение первых семи дней хранения. За этот период наблюдается улучшение на 0,3-0,7 балла консистенции, внешнего вида, вкуса и запаха. Из единичных показателей существенно возросла оценка положительно влияющего на вкус и запах такого показателя, как "созревший". Он возрос до 4 баллов. При дальнейшем хранении образцов до 22 сут темп изменения органолептических свойств образцов снижался, но направленность его не изменялась. В образцах падала интенсивность отдельных составляющих запаха и вкуса, например, растительного масла,

и появлялись единичные показатели ("грибной", "дрожжевое тесто", "вареный картофель"). При этом происходили и нежелательные изменения, например, ухудшался внешний вид из-за незначительного разжижения заливки, потери четкости очертаний измельченных пряностей. В целом же органолептические показатели качества пресервов оставались высокими в течение 2,5 мес. Параллельно с органолептической оценкой пресервов для обоснования сроков хранения исследовали их химические и микробиологические показатели (табл. 41).

Таблица 41. Изменение химических показателей пресервов в хранении при температуре минус 4-0°C

Срок хранения, сут	Содержание сухих веществ, %	Титруемая кислотность, % (по яблочной кислоте)	Содержание поваренной соли, %	Активная кислотность (pH)	Содержание небелкового азота, %
0	34,0	0,65	2,75	5,5	0,10
	32,0	0,47	3,53	5,3	0,16
10	33,6	0,60	3,00	4,8	0,24
	31,5	0,45	3,44	4,7	0,36
30	33,3	0,63	2,80	4,6	0,26
	33,8	0,45	3,30	4,8	0,40
60	34,0	0,64	2,67	5,0	0,31
	31,8	0,50	3,49	4,8	0,43
90	33,6	0,61	2,80	4,8	0,38
	32,0	0,63	3,50	4,7	0,51
120	33,4	0,60	3,30	5,0	0,41
	29,0	0,60	3,80	4,8	0,58

Примечание. Над чертой даны показатели белого соуса, под чертой - красного.

Результаты химических исследований свидетельствуют об изменении химических характеристик пресервов в течение всего срока хранения. Причем эти изменения протекают с различной скоростью и интенсивностью. В начальный период хранения накопление небелкового азота идет наиболее быстрыми темпами, а затем происходит умеренно. Активная кислотность с увеличением срока хранения незна-

чительно понижается. Остальные из рассмотренных показателей относительно стабильны в течение всего периода хранения.

Микробиологические исследования пресервов из кальмара показали, что МАФАНМ в процессе хранения (4 мес) уменьшается с $3,2 \cdot 10^3$ до $1,7 \cdot 10^3$ *кoe/cm³*, спор мезофильных бактерий (аэробных) в 1 *см³* - с $7 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^1$. Анализ полученных данных подтверждает наличие динамики микрофлоры в новых продуктах, свойственной пресервам во время хранения при пониженных температурах.

С учетом органолептических, химических и микробиологических изменений пресервов установлен срок их хранения до 2 мес.

На основе совместного структурообразующего действия белков рыбных бульонов и анионного полисахарида агара разработана технология производства таких кулинарных продуктов, как "Кальмар в белом крем-соусе", "Кальмар в красном крем-соусе", "Кукумария в красном крем-соусе". Технология этих продуктов включает следующие операции: размораживание морепродуктов (кальмара, кукумари), разделывание, варку, измельчение, изготовление крем-соуса, подготовку тары, укладку в тару и заливку морепродуктов крем-соусом, закатывание, товарное оформление, упаковку, хранение.

Для приготовления крем-соусов используют бульон, образующийся при варке доброкачественных (без признаков окисления) пищевых рыбных отходов (голов, плавников), получаемых при разделке сырца, охлажденных и мороженых промысловых рыб Дальневосточного бассейна, а также рыбы с механическими повреждениями и пищевой агар.

Пищевые отходы моют в морской воде при температуре не выше 15°C с одновременным удалением слизи, чешуи, остатков внутренностей, крови и других загрязнений. Тщательно промытые отходы заливают пресной водой (в соотношении 1:1) и варят в течение 1 ч с момента закипания. Полученный в процессе варки бульон отфильтровывают и собирают в специальные емкости из нержавеющей металла. В зависимости от вида используемого сырья количество сухих веществ в бульоне от варки пищевых рыбных отходов или кальмара должно быть от 3,4 до 1,0%.

Для изготовления раствора агара в рыбный или кальмаровый бульон темпе-

ратурой от 20 до 50°С вносят предварительно измельченный до порошкообразного состояния агар, добавляют уксусную кислоту; смесь перемешивают до полного растворения агара, нагревая при температуре не более 80°С в течение от 20 до 30 мин.

При наборе рецептуры в бак-смеситель подают нагретое до 110° С растительное масло, раствор агара и другие компоненты в количестве, приведенном в табл. 42.

Таблица 42. Рецептуры крем-соусов, кг на 1000 учетных банок

компоненты	Крем-соус	
	белый	красный
Бульон рыбный	33,84	29,52
Кислота уксусная 80%-ная	0,24	0,30
Масло растительное	23,10	18,90
Агар-порошок	0,24	0,24
Соль сорта "Экстра"	0,90	1,20
Сахар-песок	1,80	2,40
Томатная паста 30%-ная	-	6,00
Лук сушеный измельченный замоченный	0,90	2,40
Перец душистый	-	0,06
красный среднежгучий молотый	0,18	0,18
Выход с учетом 3% потерь при эмульгировании, перемешивании и укладке в тару	61,20	61,20

Подготовленные компоненты перемешивают и нагревают до температуры

95°С, затем эмульгируют в гомогенизаторе или механическом смесителе в течение 2-5 мин.

Изготовленный крем-соус температурой не выше 80°С немедленно направляют на заливку.

Кусочки кальмара и кукумарии, уложенные в банки, заливают горячим крем-соусом (соотношение твердой части и соуса 1:1).

Готовую продукцию укладывают в стеклянные или полимерные банки вместимостью не более 250 см³. Стеклянные банки укупоривают металлическими крышками.

Срок хранения и реализации готовой продукции при температуре от 0 до плюс 5° С не более 72 ч с момента изготовления.

Согласно требованиям действующей нормативно-технической документации по органолептическим показателям морепродукты в крем-соусах должны соответствовать требованиям, указанным ниже.

Показатель	Характеристика
Внешний вид	Равномерно распределенные кусочки морепродуктов размером от 10 до 12 мм, залитые крем-соусом
Вкус	Приятный, свойственный данному виду продукта
Запах	Приятный, свойственный данному виду продукта
Консистенция мяса морепродуктов	От плотной до мягкой
Состояние крем-соуса	Однородный, в виде студня, без отделения водной части
Цвет крем-соуса	
белого	От белого до серовато-желтого
красного	От светло-оранжевого до ярко-красного

Результаты исследования химических показателей готового продукта приве-

дены в табл. 43.

Таблица 43. Химический состав пресервов (г на 100 г продукта) и их калорийность

Пресервы	Компоненты					Энергетическая ценность, ккал
	белок	жир	углеводы	влага	минеральные вещества	
«Кальмар в белом крем- соусе»	12,2	20,6	1,7	64,18	1,32	241,0
«Кальмар в красном крем- соусе»	12,2	20,1	2,2	64,10	1,40	238,5
«Кукумария в красном крем- соусе»	6,8	18,3	2,2	71,30	1,40	200,7

По микробиологическим показателям морепродукты в крем-соусах должны иметь МАФАНМ до $5 \cdot 10^3$ кое в 1 г, не допускается БГКП в 0,1 г и патогенных микроорганизмов, в том числе сальмонеллы, в 25 г.

Технология кормовых эмульсий от технологии пищевых в принципе отличается качеством основного сырья. Сырьем для изготовления кормовых эмульсий служат бульоны, образующиеся в процессе бланширования пищевого рыбного сырья в консервном производстве (в случае, если они непригодны для использования в пищу), варки и, подпрессовки кормового рыбного сырья при производстве кормовой муки прессово-сушильным способом, кормовые отходы от переработки ламинарии.

Технологическая схема производства кормовых эмульсий включает следующие операции: сбор подпрессовых бульонов, нормализацию по содержанию жира, эмульгирование, стабилизацию консервантами, хранение.

Состав подпрессовых бульонов, полученных из различных источников сырья, представлен в табл. 44.

Таблица 44. Содержание основных химических веществ в кормовых подпрессовых бульонах

Объект исследования	Доля веществ (% по массе)			
	липидов	сухих веществ	золы	воды
Отходы при разделке рыб тощих (минтая)	$\frac{1,99 - 3,37}{2,68}$	$\frac{3,60 - 4,30}{3,95}$	$\frac{0,0058 - 0,0070}{0,0064}$	$\frac{92,70 - 93,94}{93,32}$
жирных (терпуг, сайра, сельдь иваси)	$\frac{6,28 - 32,92}{23,87}$	$\frac{14,0 - 63,0}{37,0}$	$\frac{0,0058 - 0,0070}{0,0064}$	$\frac{3,08 - 77,15}{40,11}$

Примечание. Над чертой даны пределы колебаний, под чертой - среднее значение показателей.

Из табл. 44 видно, что содержание липидов в отходах тощих рыб составляет в среднем 2,68%; а жирных - 23,87%. Содержание сухих веществ также подвержено значительным колебаниям (в среднем от 3,95 до 37,00%). Эти особенности химического состава учитываются при изготовлении эмульсий следующим образом: к бульонам из тощих видов рыб добавляют жир (до 24%), а бульоны из отходов жирных рыб обезжиривают центрифугированием. Эмульгирование смеси осуществляют в гомогенизаторах, коллоидных мельницах, эмульсорах. После эмульгирования получают однородную эмульсию светло-серого цвета, по консистенции близкую жирной сметане. Эмульсии из бульонов минтая содержат в среднем липидов и сухих веществ 1,16 и 6,45% соответственно.

Кормовую эмульсию упаковывают в металлические 200-литровые бочки, в которые добавляют хлористый натрий (10%) и уксусную кислоту (1%) в качестве консервантов.

Хранение и транспортировку кормовых эмульсий осуществляют в течение 30 сут при температуре до 5°C, а при их замораживании до минус 10°C — до 60 сут.

По данным микробиологических исследований в процессе длительного хранения (4 мес) при температуре 5-8°C производственных образцов консервированных эмульсий число МАФАНМ в них повышалось не более чем на порядок цифр, в эмульсиях отсутствовали санитарно-показательные (БГКП, энтерококки) и патогенные (протей, сальмонеллы, золотистый стафилококк) микроорганизмы.

Проведены биологические испытания кормовых эмульсий на инфузориях

Tetrachimena poriformis. Биологическая активность кормовых эмульсий несколько ниже биологической активности цельного молока и изменяется в довольно узком диапазоне (табл. 45).

Общая питательность кормовых эмульсий относительно цельного молока 86-109%

Биологические испытания производственных образцов кормовых эмульсий, проведенные в опытном хозяйстве Приморского сельскохозяйственного института при кормлении свиней, показали перспективность их использования в качестве корма для сельскохозяйственных животных.

Производство пищевых эмульсий, основным компонентом которых является жир, с каждым годом возрастает. Вместе с тем жир из-за высокой ненасыщенности содержащихся в нем жирных кислот является одним из самых нестабильных компонентов эмульсионных продуктов, ограничивающим сроки их хранения. Особенно это характерно для рыбных жиров, входящих в рецептуры эмульсий, предназначенных для детского и диетического питания. Исследования, проводимые как у нас в стране, так и за рубежом, направлены прежде всего на изучение структурных свойств эмульсий, поиск эффективных эмульгаторов и загустителей [6]. При этом неизученными остаются изменения жировой фракции как в процессе эмульгирования, так и при хранении готовых эмульсионных систем. Включение в рецептуры эмульсий воды, поваренной соли, витаминов, применение нагрева, диспергирования, в процессе которого система насыщается воздухом, по всей вероятности, будут интенсифицировать процессы гидролитической и окислительной порчи жира. В то же время создание на границе раздела фаз прочных адсорбционных слоев эмульгатора гипотетически должно способствовать сохранению качества жира.

В этой связи исследовали изменения качества жира в составе эмульсий при хранении для обоснования сроков последнего. При этом были использованы рыбный жир и эмульсии, приготовленные на его основе в соответствии с рецептурами, приведенными в табл. 46.

Морскую капусту промывали, измельчали на волчке до получения частиц размером не более 3 мм и смешивали с другими компонентами, после чего нагрева-

ли до температуры 95° С и эмульгировали в гомогенизаторе в течение 3 мин. Эмульсию с добавкой мышечной ткани готовили по сходной методике без нагревания. Хранили при температуре 0°С

Таблица 45. Истинная биологическая активность кормовых эмульсий при лимитируемом уровне продукта в сравнении с таковой цельного молока, используемого для питания детей грудного возраста

Объект исследования	Число инфузорий при переходе в стационарную фазу, клеток	Время инкубации до перехода в стационарную фазу, ч	Истинная биологическая активность продукта, кл/ч
Цельное молоко	135-148	72	1,87-2,05
Кормовая эмульсия	97-98	72	1,34-1,36

Таблица 46. Рецептуры эмульсий, приготовленных на основе жира

Компоненты	Доля компонентов в эмульсиях, % по массе	
	ЭВ	ЭМ
Рыбный жир	39,2	40
Рыбный бульон	39,2	40
Морская капуста	20,0	-
Мышечная ткань минтая	-	20
Соль поваренная	1,6	-

О характере изменений в жировой фазе (при хранении) судили по результатам исследований таких показателей, как кислотное, перекисное, йодное и альдегидное числа, а также состав жирных кислот.

По данным исследований [95] жировой части эмульсий ЭВ и ЭМ и рыбного жира, на основе которого они приготовлены, при хранении эмульсий происходят значительные изменения жира, связанные с происходящими в нем окислительными и гидролитическими процессами. Изучение динамики накопления первичных и вторичных продуктов окисления и колебаний состава жирных кислот рыбного жира и

эмульсий в процессе хранения показало, что изменения в жировой фазе эмульсий происходят уже при их приготовлении: уменьшается количество полиеновых жирных кислот, резко возрастают перекисные и альдегидные числа. Такие изменения в эмульсии ЭВ, вероятно, связаны с использованием повышенной температуры, как правило, инициирующей окислительные процессы [56]. Эмульсия ЭМ приготовлена с добавкой сырой мышечной ткани без термической обработки, поэтому в ней уже "в исходной точке" меньше, чем в рыбном жире, количество полиеновых жирных кислот за счет воздействия липаз мышечной ткани, способствующих гидролитическому расщеплению субстратов [68], накоплению свободных жирных кислот, которые окисляются с большей скоростью, чем жирные кислоты в структуре липидов [55].

Как показывают экспериментальные данные (рис. 19), в жировой фазе эмульсий при хранении происходят гидролитические и окислительные процессы, не отличающиеся принципиально от описанных в литературе для нативных липидов [56].

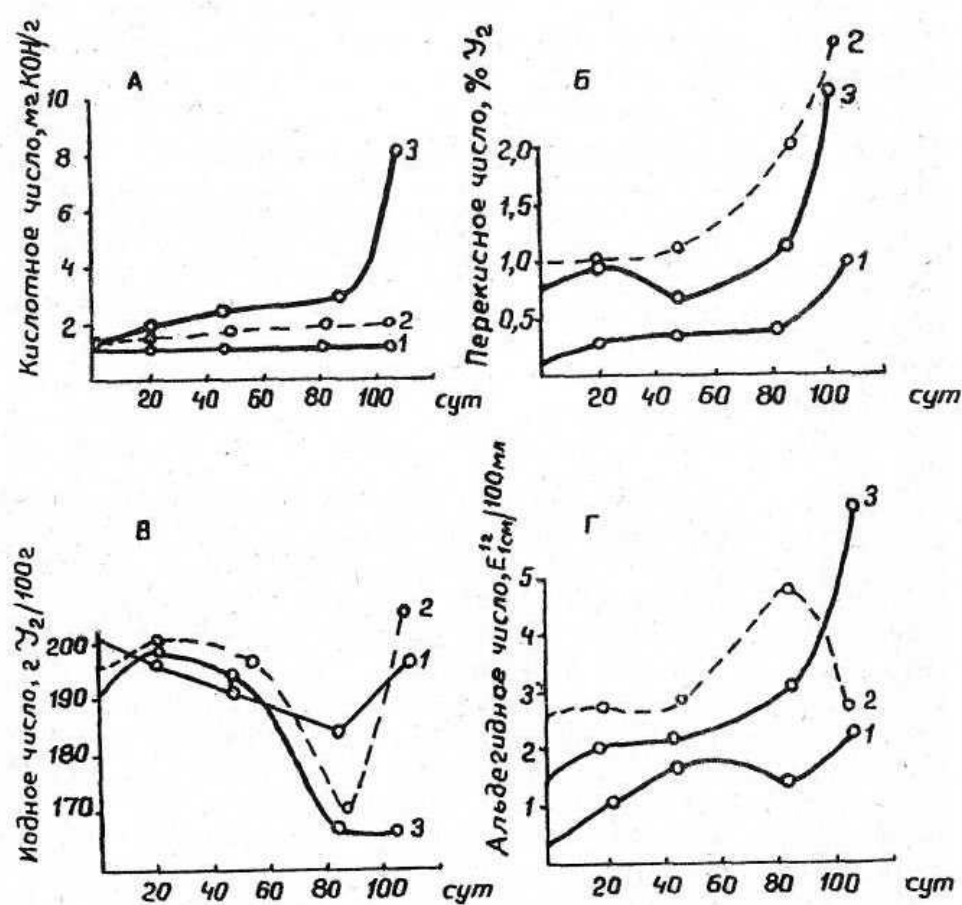


Рис. 19. Изменение показателей гидролитической и окислительной порчи рыбного жира и эмульсий на его основе в процессе хранения: 1 - рыбный жир; 2,3 - эмульсии ЭВ и ЭМ соот-

ветственно; А - кислотное число; Б — перекисное число; В — йодное число; Г — альдегидное число

Кислотное число жира и жировой фазы эмульсии ЭВ при хранении до 104 *сут* изменяется незначительно, в то время как этот показатель эмульсии ЭМ после 82 *сут* хранения резко возрастает. Такой скачок кислотного числа можно объяснить накоплением свободных жирных кислот, обусловленным участием гидролаз мышечной ткани, входящей в состав эмульсии [58].

Йодное число исследованных образцов уменьшается при хранении до 82 *сут*, а затем увеличивается в образцах рыбного жира и эмульсии ЭМ.

Альдегидное число рыбного жира и эмульсии ЭМ непрерывно возрастает, а эмульсии ЭВ - только в течение 82 *сут*, а затем происходит его спад.

Перекисное число в процессе хранения рыбного жира непрерывно увеличивается, причем значительный рост (на 80%) его имеет место уже через 18 *сут* хранения (табл. 47).

Таблица 47. Изменение перекисного числа рыбного жира и липидной части эмульсий ЭВ и ЭМ в процессе хранения, % к первоначальному значению

Срок хранения, сут	Рыбный жир	Эмульсии	
		ЭВ	ЭМ
0	0	0,0	0,0
18	80	12,5	60,6
47	330	5,8	25,0
82	210	100,0	64,8
104	870	909,6	3787,0

Отмечается период торможения окислительных процессов до определенного срока хранения эмульсий с последующим аутоускорением, приводящим к резкому росту концентрации пероксидов, особенно в эмульсии ЭМ.

В процессе хранения наблюдается изменение состава жирных кислот в целом в сторону уменьшения полиненасыщенных, причем в рыбном жире скачок приходится на период от 18 до 47 сут, а в эмульсионных продуктах - на более ранний срок - до 18 сут. Далее до 82 сут количество полиненасыщенных жирных кислот изменяется незначительно, а затем идет постоянное их уменьшение как в рыбном жире, так и в липидной части эмульсий (рис. 20). Особенно активно протекают процессы в эмульсии ЭМ за счет суммирования гидролитических и окислительных процессов.

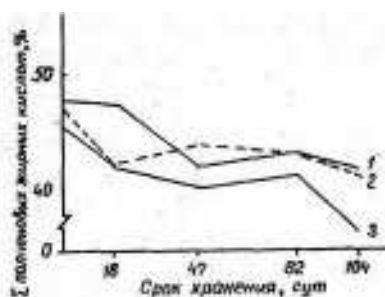


Рис. 20. Изменение количества полиненасыщенных жирных кислот рыбного жира и эмульсий в процессе хранения: 1 — рыбный жир; 2,3 — эмульсии ЭВ и ЭМ соответственно

Установлено, что в процессе хранения в эмульсионных продуктах на основе гидробионтов происходят окислительные и гидролитические процессы, приводящие к накоплению первичных и вторичных продуктов окисления и изменению жирно-кислотного состава липидов.

Исходя из приведенных данных, можно считать, что срок хранения эмульсий без снижения качества липидной фракции до 80 *сут.*

5.2. Продукты конденсационно-кристаллизационной структуры

На основании результатов исследования свойств хитозана как структурообразователя авторами разработан ряд технологий продуктов с регулируемой структурой. На основе связующей способности хитозана разработана технология производства формованных изделий из мяса криля.

Для установления необходимой концентрации хитозана, обеспечивающей заданные структурные свойства изделиям, его вносили в количестве 0,1-0,5%. В результате сенсорной оценки полуфабриката и готового продукта установлено, что при добавлении хитозана в количестве до 0,30% изделия из мяса криля были непрочными и разрушались после размораживания или при разрезании их на порции. Изделия с содержанием хитозана 0,35-0,40% после размораживания хорошо сохраняли форму, их можно было резать на порции толщиной 8-10 мм без образования крошки. Изделия на поверхности и срезах имели плотную структуру, сохраняющуюся после обжарки. Увеличение концентрации хитозана свыше 0,40% излишне уплотняет структуру изделий, придает консистенции жесткость. Поэтому в качестве оптимальной предлагается концентрация хитозана 0,35-0,40%.

Заданное содержание хитозана может быть достигнуто введением в изделия его растворов различной концентрации. Установлено, что оптимальными являются 3-4%-ные растворы хитозана, приготовленные на 0,5-1,0%-ной уксусной кислоте. Использование более разбавленных растворов (1-2%) приводит к нежелательному увеличению влажности материала и ухудшению его структуры.

Механизм формирования структуры изделий из мяса криля во времени показан на рис. 21. В качестве связующего вещества использован хитозан в виде 4%-ного

раствора.

Изменение структуры формованных изделий наблюдали через определенные промежутки времени на срезе материала с помощью бинокля МБС-9 в отраженном свете. Параллельно определяли напряжение сдвига материала на пенетрометре ПП-4, используя в качестве индикатора конус с углом 60° .

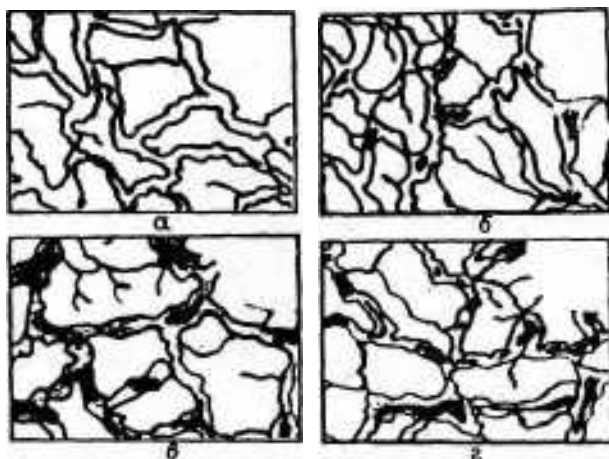


Рис. 21. Изменение структуры формованных изделий по времени выдержки (ч): *а* - 0; *б* - 2; *в* — 4; *г* - 5. Обозначения цветов: белый — гранулы мяса криля; серый - раствор хитозана; черный — свободное пространство между гранулами (увеличение 10-кратное)

Наблюдения показали (см. рис. 21), что хитозан сразу после внесения в материал находится в виде вязкого раствора, который заполняет пространство между гранулами мяса, равномерно покрывая их поверхность. По мере выдержки материала между гранулами мяса появляются пустоты, количество и размеры которых со временем увеличиваются. При этом адгезионные свойства и влажность извлеченного из материала раствора хитозана снижаются.

На определенной стадии выдержки (в нашем примере через 4-5 ч) наступает стабилизация структуры материала. К этому времени хитозан находится в виде гелеобразных сгустков, связывающих гранулы мяса между собой, что обеспечивает монолитность материала.

Описанные выше изменения структуры соответствуют данным реологических исследований материала. Предельное напряжение сдвига (рис. 22) возрастает с увеличением времени выдержки материала, достигая максимального значения через 4 ч.

Замораживание формованного материала способствует упрочнению структуры. Хитозан в материале после размораживания (рис. 23) находится в виде плотного геля, кусочков тонкой пленки или нитей, которые прочно удерживаются на поверхности гранул мяса и связывают их между собой. Предельное напряжение сдвига этого материала на порядок выше, чем у образцов, не подвергавшихся замораживанию. Для замороженного материала отмечено и более значительное снижение влажности хитозанового геля.

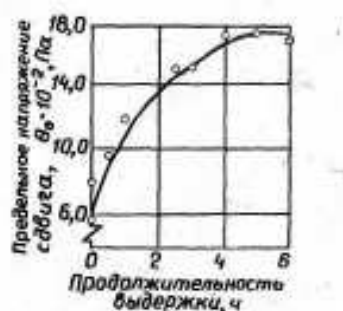


Рис. 22. Изменение предельного напряжения сдвига материала по времени выдержки

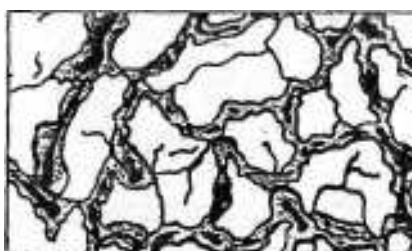


Рис. 23. Структура материала после замораживания (обозначения и увеличение, как на рис. 21)

Таким образом, процесс формирования структуры материала развивается во времени. При этом имеет место концентрирование раствора хитозана до образования плотного геля или пленок.

Путем органолептической оценки обжаренных порций мяса крыля различных рецептов установлены наиболее приемлемые из них и рекомендованы к производству формованные изделия с оценкой выше 4 баллов (табл. 48).

Таблица 48. Органолептическая оценка формованных изделий из мяса криля различных рецептур

Содержание, %					Органолептическая оценка, балл
соли	сахара	сливочного маргарина	растительного масла	глутамината натрия	
0,48	-				4,6
0,48	0,48	2,89		0,48	4,4
0,48	0,48	2,89			4,4
0,48	0,48		2,89	0,48	4,6
0,48	0,48		2,89		4,5

По общему химическому составу формованные изделия и мясо криля в гранулах (табл. 49) сходны и в процессе хранения изменяются незначительно в основном за счет уменьшения содержания в них влаги и соответствующего увеличения относительной доли других компонентов.

Таблица 49. Измерение общего химического состава формованных изделий и мяса криля в гранулах во время хранения, %

Продолжительность хранения, мес	Общий азот	Липиды	Минеральные вещества	Вода
0	2,55	0,65	1,91	79,5
	2,75	0,67	1,50	77,6
1	2,65	0,71	1,91	78,5
	2,78	0,70	1,40	76,8
2	2,75	0,79	1,96	78,2
	3,17	0,82	1,61	75,6
4	2,95	0,88	1,85	76,6
	3,31	0,89	1,75	74,2
6	3,17	0,90	2,12	75,8
	3,45	0,97	1,80	73,8
8	3,21	0,93	3,13	75,7
	3,47	0,95	1,81	73,6

Примечание. Над чертой даны показатели формованных изделий, под чертой — мяса в гранулах.

Исследования таких показателей изделий, как белковый азот, азот летучих оснований, кислотное и перекисное числа липидов, ВУС и органолептическая оценка после обжаривания (рис. 24), показали, что в них происходят изменения, свойственные пищевым рыбным продуктам, хранящимся в замороженном состоянии. Отмечаются рост всех названных химических показателей, одновременное снижение ВУС и ухудшение органолептических свойств продукции.

Через 6 мес хранения изменения качества образцов были незначительными и заключались в появлении едва уловимого запаха окисленного жира и несколько сухой консистенции. Через 8 мес хранения ухудшение органолептических показателей выражалось в появлении "рыбного" запаха и усилении запаха окисленного жира, а также более сухой консистенции. У мяса и формованных изделий появился желтый оттенок. Структура формованных изделий стала более рассыпчатой. При разрезании их на ломтики и в процессе обжаривания увеличилось количество крош-

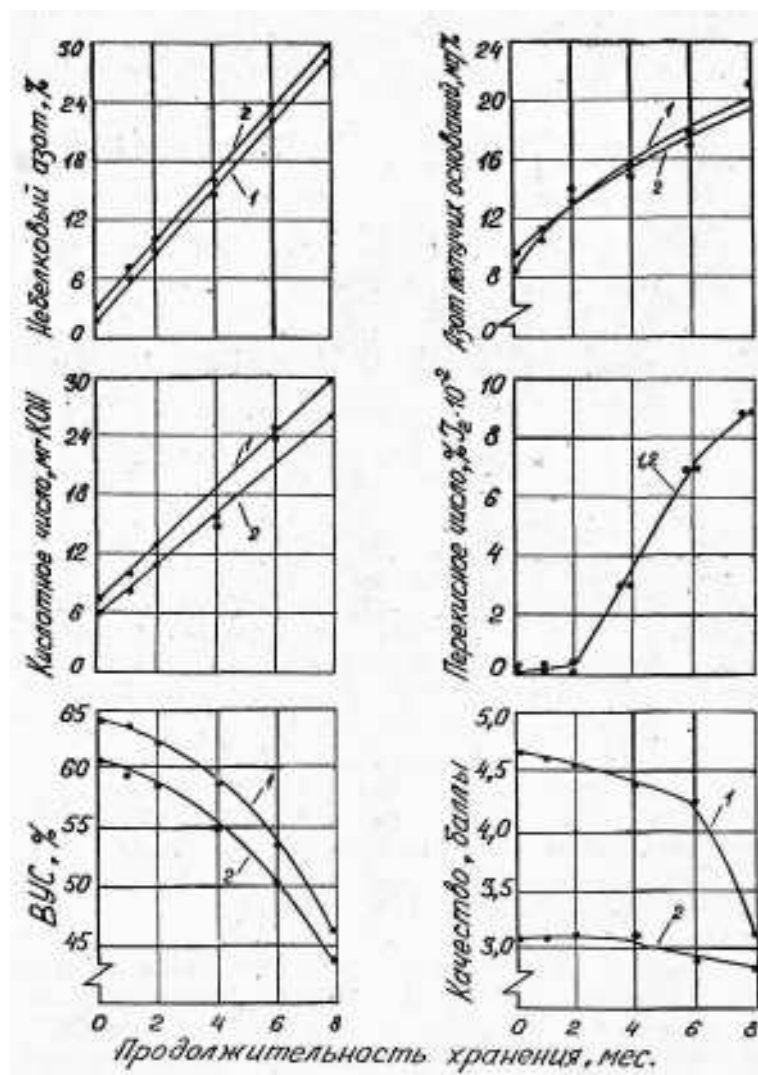


Рис. 24. Изменение качества формованных изделий (1) и мяса криля в гранулах (2) во времени

При микробиологических исследованиях образцов мяса криля как до замораживания, так и в процессе хранения спор анаэробов, кишечной палочки, а также сальмонелл не обнаружено. В процессе восьмимесячного хранения изделий их общая бактериальная обсемененность несколько увеличивается, но при этом не превышает нормы, установленной стандартом.

По физико-химическим, микробиологическим и органолептическим признакам качества максимальный допустимый срок хранения формованных изделий из криля составляет 6 мес.

Потребительская оценка опытной партии формованных изделий, по анкетным данным 503 дегустаторов, представлена в табл. 50. Большая часть опрошенных

дегустаторов оценивают качество формованных изделий в 4-5 баллов (по пяти-балльной шкале) по всем показателям. Исключение составляет сочность мяса, оцененная большинством опрошенных (45,2%) в 3 балла. Изучение потребительского спроса позволило выявить основные показатели, нуждающиеся в улучшении. К ним следует отнести сочность и цвет. Общее впечатление от продукта было приятным у 66,8% опрошенных, приемлемым - у 33,2%, 92% опрошенных выразили желание опробовать продукт еще раз.

Таблица 50. Потребительская оценка формованных наделив из мяса криля, % от участвующих в опросе

Балл	Определены без опробования		Определены в процессе опробования					Общее впечатление о продукте, определенное после дегустации
	внешний вид	цвет	плотность	сочность	вкус	запах	общее впечатление о продукте	
1	0	4,0	0,6	0,8	0	0,2	0	0
2	0,6	-	-	37,6	3,0	2,2	-	0,2
3	8,6	33,2	32,4	45,2	22,8	22,8	33,2	5,2
4	64,8	-	-	14,6	57,6	12,0	-	56,0
5	26,6	62,8	67,0	3,8	16,6	62,8	66,8	30,8

Одним из способов улучшения органолептических свойств продукта, сохранения химических компонентов, входящих в его состав, является нанесение на их поверхность пищевых покрытий, в частности, теста, панировочных сухарей, кляра, льезона. Чтобы панировочные смеси обладали высокой адгезией и способностью формировать характерную корочку на поверхности продукта, в их состав вводят различные структурообразователи. Например, для приготовления жидкого теста, прочно связывающегося с поверхностью рыбных продуктов и приобретающего после обжаривания или пропекания хрустящую пористую консистенцию, применяют следующие структурообразующие вещества: ксантановую камедь, яичный порошок,

клейковину пшеницы, заменитель цельного молока [52]. Кроме того, рецептуры панировочных смесей часто включают модифицированные крахмалы, например, высокоамилозный (содержание амилозы не менее 55%), модифицированный оксихлоридом фосфора, а также декстрин, метилцеллюлозу [52].

Хитозан можно успешно применять в качестве связующего вещества для упрочнения панировочного слоя на поверхности рыбы перед обжаркой. Для этого рыбу после нанесения слоя муки погружают на 10-12 с в 1%-ный раствор хитозана (в качестве растворителя взят 0,5%-ный раствор уксусной кислоты). Расход хитозана составляет 0,25 г сухого вещества на 1 кг рыбы.

Образцы обжаренной рыбы, при панировке которых использовался хитозан, имеют лучший внешний вид за счет образования корочки равномерно золотистого цвета, выраженные вкус и запах, более сочную и нежную консистенцию, чем рыба с обычной панировкой (табл.51).

Таблица 51. Зависимость органолептических и физико-химических показателей рыбы от способа панирования

Показатель	Способ панировки	
	по технологической инструкции	с использованием хитозана
Органолептическая оценка, баллы	4,60	5,06
Потери массы при охлаждении, %	0,67	0,58
Содержание, %		
воды	57,40	63,70
жира	23,30	17,80

При обжаривании рыбы, панированной с использованием хитозана, происходят менее интенсивное испарение влаги и проникновение масла в продукт. Объясняется это тем, что хитозан, обладая связующей и адгезионной способностью, укреп-

ляет панировочный слой, придавая ему монолитность, препятствуя тем самым процессам испарения влаги из рыбы и диффузии в нее масла. Применение панировки с хитозаном замедляет порчу масла в период обжаривания (табл. 52).

Связано это с тем, что интенсивность необратимых процессов гидролитического и окислительного характера, протекающих в масле при обжаривании рыбы, замедляется благодаря уменьшению количества теста, отстающего от панировочного слоя.

Таблица 52. Показатели качества масла после обжаривания рыбы, панированной различными способами

Показатель	Масло до обжаривания	Масло после обжаривания рыбы панированной	
		по технологической инструкции	С использованием хитозана
Цвет	Золотистый	Темно-коричневый	Светло-коричневый
Прозрачность	Прозрачное	Очень мутное	Мутноватое
Запах	Свойственный подсолнечному маслу	Интенсивный рыбный, горелый, окисленного жира	Слабо выраженный рыбный, горелый, окисленного жира
Количество осадка, % к массе масла	0	1,900	0,400
Кислотное число, мг КОН на 1 г жира	1,790	2,080	1,840
Степень термического окисления, %	0,253	0,998	0,854

Представляется перспективным использование хитозана для придания гранулам рыбного корма такой структуры, которая бы обеспечивала им требуемую меха-

ническую прочность, водостойкость и плавучесть [7, 8].

Согласно рыбоводным требованиям водостойкость гранул сухого рыбного корма (влажность более 15%) должна составлять не менее 180 мин, влажного (влажность 54-58%) - не менее 20 мин. Введение раствора хитозана в рыбную кормосмесь перед гранулированием оказывает положительное действие на водостойкость готовых гранул, а также на их прочность (табл. 53).

Таблица 53. Влияние связующих веществ на физико-механические свойства гранулированных рыбных комбикормов

Связующее вещество	Количество связующего вещества, % к сухой массе смеси	Водостойкость гранул, ч		Истирание (отсев) сухих гранул, %
		влажных	сухих	
Хитозан	0,77	0,1	Более 24	5,50
„	1,14	0,1	Более 24	2,70
„	2,56	Более 24	Более 24	1,50
„	2,96	Более 24	Более 24	0,32
Карбоксиметилцеллюлоза	5,74	0,17	Более 24	2,50
Без связующего вещества	0	0,25	0,33	9,50

С увеличением дозы хитозана в кормосмеси его положительное действие на водостойкость и механическую прочность гранул возрастает. При этом следует обратить внимание на то, что эффект, достигаемый внесением хитозана, намного больший, чем внесением карбоксиметилцеллюлозы. Так, если сравнить образцы гранул с хитозаном (2,96%) и с карбоксиметилцеллюлозой, то можно увидеть, что истирание образца с хитозаном в 7,8 раза меньше, чем образца с карбоксиметилцеллюлозой, содержание которой в гранулах в 2,2 раза больше. К тому же водостойкость влажных гранулированных комбикормов достигает больших значений только в присутствии хитозана. Карбоксиметилцеллюлоза не в состоянии придать повышенную водостойкость гранулам даже при такой значительной дозировке, как

5,74%.

Для определения оптимальных дозировок хитозана, обеспечивающих заданную водостойкость рыбным кормам, его вводили в кормосмеси перед гранулированием в количестве 0,15-0,60% (рис.25).

На рис. 25 видно, что с ростом содержания хитозана водостойкость гранул увеличивается и достигает заданных значений при содержании полимера в сухом корме 0,25 -0,30%, влажном - 0,42-0,55%. Кроме того, использование хитозана позволяет исключить из рецептуры рыбного корма пшеничную муку, которую включают в кормосмесь как связующее вещество.



Рис. 25. Зависимость водостойкости корма от концентрации хитозана:

1 — сухие гранулы (рецептура РГМ-6М); 2 — то же (рецептура РГМ-5В); 3,4 - влажные гранулы (рецептуры как 1 и 2 соответственно)

Связующая способность хитозана зависит не только от его концентрации, но и других технологических факторов: продолжительности выдержки кормосмеси, способа внесения и качества хитозана. Связующее действие хитозана при хранении гранул влажного корма усиливается, о чем свидетельствует увеличение их водостойкости (рис. 26). Рост водостойкости гранул связан с упрочнением их структуры в процессе хранения. Об этом свидетельствует увеличение во времени таких реологических показателей кормосмеси с хитозаном, как вязкость, предельное напряжение сдвига и степень пенетрации (рис. 27). Данная зависимость характерна для кормосмесей как сухого, так и влажного рыбного корма.

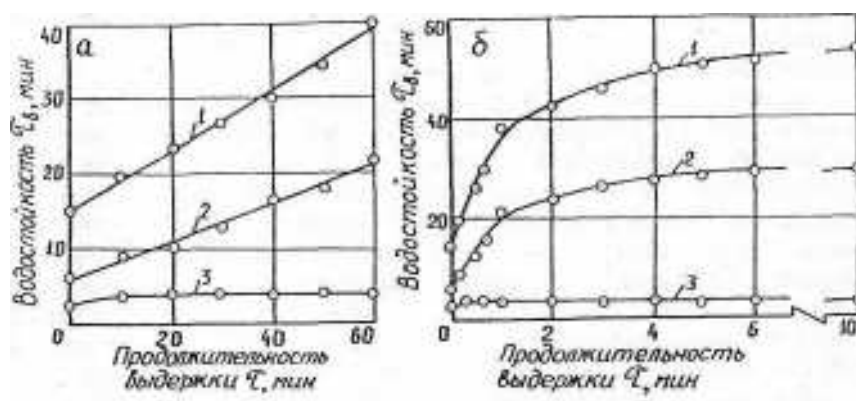


Рис. 26. Изменение водостойкости (3) гранул влажного корма при выдерживании (ч): а — 1; б — 10; 1,2 — концентрации хитозана 0,42 и 0,3335 соответственно

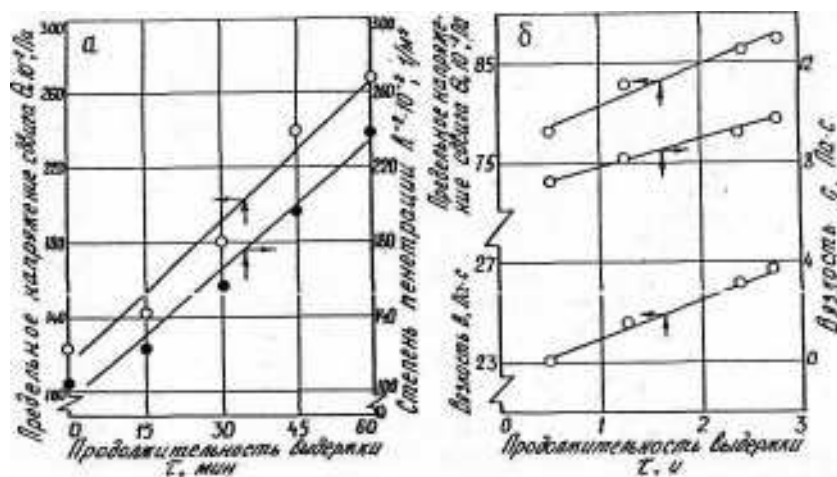


Рис. 27. Изменение показателей реологических свойств полуфабриката в зависимости от продолжительности выдерживания: а, б — кормосмеси соответственно сухого и влажного рыбного корма

Наиболее приемлемым способом создания оптимальных содержания хитозана и влажности кормосмеси является применение раствора полимера соответствующей концентрации (0,4-3,5%). При этом следует учитывать, что растворы хитозана различного качества, но одной и той же концентрации оказывают разное влияние на структурные свойства гранул. Общей тенденцией является то, что с повышением качества хитозана, в том числе и вязкости, снижается его количество, необходимое для придания гранулам требуемой водостойкости. Так как в производстве рыбных кормов возможно использование хитозана различного качества, для оперативного определения оптимальной дозировки связующего вещества построены диаграммы зависимости водостойкости гранул корма от количества хитозана и его кинематической вязкости как основного показателя качества (рис. 28). Каждая кривая на графике соответствует хитозану определенного качества. Характеристика качества хитозана (кинематическая вязкость, определенная стандартными методами) приведена в

верхней части каждой кривой ($50, 120 \dots 680 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$).

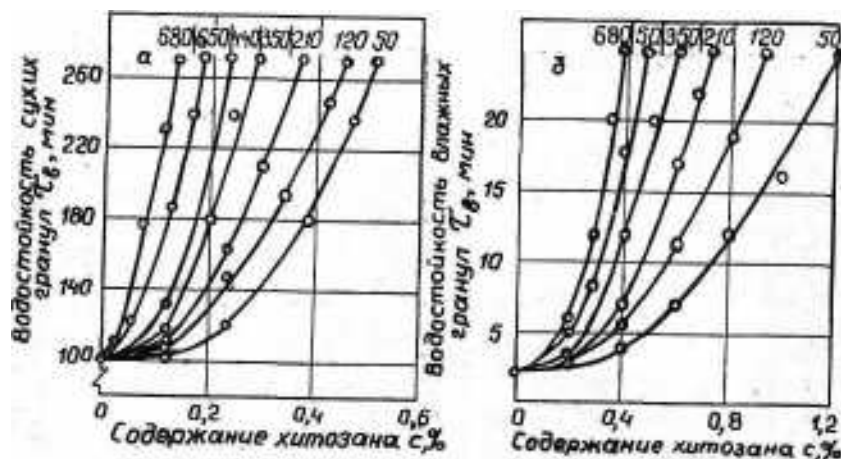


Рис. 28. Колебания водостойкости сухих (а) и влажных (б) гранул рыбного корма в зависимости от содержания и вязкости хитозана

Качество гранул рыбного корма определяется не только водостойкостью; гранулы, предназначенные для питания таких рыб, как радужная форель, тихоокеанские лососи, должны обладать еще и плавучестью (не менее 15 мин).

С целью придания гранулам пористой структуры, противостоящей действию воды, в кормосмесь ингредиентов рыбного корма вводят разрыхлитель (бикарбонат натрия или карбонат аммония) и гидрофильную добавку - раствор хитозана [8]. При этом учитывается, что хитозан является не только эффективным связующим веществом. Его раствор готовится на 0,5%-ной уксусной кислоте, которая совместно с щелочным разрыхлителем впоследствии образует кислотно-щелочной разрыхлитель, имеющий больший разрыхляющий эффект, чем отдельно взятый разрыхлитель. Для химического взаимодействия кислоты, входящей в состав раствора хитозана, и разрыхлителя требуется определенное время. Экспериментально установлено, что кормосмесь после внесения в нее разрыхлителя и раствора хитозана необходимо выдержать в течение 5-7 мин.

Введение в корм отдельно разрыхлителя или хитозана требуемого технологического эффекта не дает. Так, в первом случае корм плавает на поверхности воды около 1 мин и разрушается вследствие низкой водостойкости, а во втором случае гранулы водостойкие, но при погружении в воду сразу же тонут.

Аналитически установлено, что использование хитозана в рыбных гранули-

рованных кормах не ухудшает перевариваемость их белковых и углеводородных компонентов. Биологическими испытаниями показано, что применение хитозана повышает эффективность использования рыбного корма в среднем на 19% при кормлении рыбы сухим кормом и на 13%- влажным кормом.

Аналог мяса краба. На основе известного способа криоструктурирования разрабатывалась технология формованного изделия из мяса криля - аналога мяса краба. Технологическая схема получения данного продукта включает три основных процесса: получение многокомпонентной системы, имеющей коагуляционную структуру; формование полученной многокомпонентной системы; фиксацию формы и структуры изделия путем перевода ее в гелеобразное состояние. Дополнительными операциями являются: окрашивание формованного полуфабриката, упаковка, маркировка, подготовка компонентов и др.

Мясо криля размораживают на воздухе до температуры минус 1°C в центре блока и смешивают с компонентами. В состав смеси включают следующие ингредиенты (% по массе): мясо криля 81,4; 4%-ный раствор хитозана в 1%-ной уксусной кислоте 8,9; сахар 0,37; глутаминат натрия 0,37; крабовая вкусо-ароматическая добавка 6-9. После тщательного перемешивания смеси массу формуют в виде членков крабовых конечностей соответствующего вида ("тонкое" и "толстое" мясо, "розочка").

Для фиксации формы и структуры изделия направляют на замораживание. Для этого формочки, заполненные смесью, помещают в скороморозильные аппараты. После замораживания (температура не выше минус 18°C) полуфабрикат выбивают из формочек, укладывают в сетчатые корзины и направляют на окрашивание. При замораживании происходит лиотропное гелеобразование вследствие концентрирования дисперсной системы за счет кристаллизации растворителя (воды).

Для окрашивания формованные изделия окунают в краситель и затем выдерживают на воздухе в течение 2-3 мин для удаления излишков красителя и его закрепления на поверхности аналога мяса краба. Окрашенные изделия укладывают в полиэтиленовые пакеты вместимостью 100-150 г, которые упаковывают в картонные коробки и направляют на хранение при температуре не выше минус 18°C.

Белковый творог.. На основе структурообразующей способности фарша су-
рими разработана технология белкового творога ("Сластена", "Коралл", "Морков-
ный", "Пикантный" и "Сюрприз").

Технологический процесс производства белкового творога включает сле-
дующие операции: размораживание фарша су-рими, измельчение его, подготовка и
дозирование компонентов эмульсии, эмульгирование, коагуляция кислотой, стека-
ние, варка (обжаривание), подготовка тары, укладка в тару, закатка, товарное
оформление, упаковка, хранение. Фарш су-рими размораживают при температуре не
выше 20°C на воздухе до температуры внутри блока от минус 1 до 0°C. Разморожен-
ный фарш измельчают на волчке с диаметром решетки не более 3 мм.

При дозировании компонентов эмульсии в смеситель подают растительное
масло, фарш, воду и другие предварительно подготовленные компоненты согласно
рецептурам, приведенным в табл. 54.

Подготовленные компоненты перемешивают и эмульгируют в гомо-
генизаторе или механическом смесителе в течение 2-5 мин. Сметаноподобную
эмульсию коагулируют 80%-ным раствором уксусной кислоты до образования тво-
рожистой массы (на 1 туб белкового творога расходуют 1,08 кг кислоты).

Готовую творожистую смесь выдерживают в течение 15-20 мин в перфори-
рованных емкостях для удаления излишней влаги.

После стекания белковый творог "Сластена", "Коралл", "Морковный" варят, а
"Пикантный" и "Сюрприз" обжаривают.

Белковый творог "Сластена" и "Коралл" получают путем варки в 12%-ном
сахарном и соответственно 5%-ном соляном растворах в течение 10 мин, "Морков-
ный" варят в пресной воде также в течение 10 мин. После варки белковый творог
подвергают выдержке для стекания влаги в течение 15-20 мин в перфорированных
емкостях.

Белковый творог "Пикантный" и "Сюрприз" обжаривают в течение 10 мин в
растительном масле с добавлением предварительно обжаренного лука в "Пикант-
ный" и моркови, риса, лука - в "Сюрприз".

Готовую продукцию укладывают в стеклянные или полимерные банки вме-

стимостью не более 250 см^3 . Стекланные банки укупоривают металлическими крышками. После герметизации проводят товарное оформление готовой продукции и упаковывают ее в ящики из гофрированного картона. Срок хранения и реализации готовой продукции при температуре от 0 до плюс 5°C не более 72 ч с момента изготовления.

Таблица 54. Рецептуры белкового творога, кг на 1 туб.

Компоненты	Наименование белкового творога				
	"Сластена"	"Коралл"	"Морков- ный"	"Пикант- ный"	"Сюрприз"
Вода	129,68	129,68	72,80	115,64	87,20
Фарш сурими	144,00	144,00	144,00	144,00	100,00
Масло растительное	72,00	72,00	72,00	72,00	51,00
Соль сорта "Экстра"	7,20	7,20	-	14,40	5,00
Сахар-песок	7,20	7,20	18,00	-	5,00
Морковь измель- ченная	-	-	54,00	-	24,80
Лук измельченный	-	-	-	14,40	12,60
Перец красный среднежгучий мо- лотый	-	-	-	0,36	0,30
Рис	-	-	-	-	74,90
Выход с учетом 3%- ных потерь при эмульгировании, пе- ремешивании, ук- ладке в тару	360,80	360,80	360,80	360,80	360,80

Примечание. В белковый творог "Пикантный" и "Сюрприз" лук, морковь, рис и перец красный среднежгучий вносят после эмульгирования.

Кормовая мука из рыбных отходов. Способность морской капусты проявлять свойства загустителя и связующего вещества дает основание использовать ее при

производстве кормовой муки из рыбных отходов. При этом уменьшается расход рыбного сырья на единицу продукции, повышается биологическая ценность кормовой муки и снижается ее себестоимость.

В качестве сырья используют кормовые отходы ламинарии (резоида, верхушки), слоевища водорослей, нестандартные по внешнему виду, длине, цвету и слоевища с обрастателями и механическими повреждениями. Рыбное и водорослевое сырье измельчают, перемешивают до однородного состояния и загружают в варильник рыбомучной установки, например, прессово-сушильного типа. Количество морской капусты должно составлять от 10 до 30% к массе рыбного сырья. После варки отделяют бульон на прессе или центрифуге, жом высушивают. Сушенку измельчают для придания однородности комбинированному кормовому продукту.

Выход кормового продукта и его химические показатели зависят от вида сырья и соотношения рыбных и водорослевых отходов (табл. 55).

Таблица 55. Влияние дозировки водоросли на выход и состав кормовой муки

Вид рыбного сырья	Дозировка ламинариевых отходов, %	Выход кормовой муки (в пересчете на 10%-ное содержание воды)	Содержание в муке, %	
			белка	жира
Отходы при разделке				
сельди-иваси	0	17,0	56,6	5,9
	10	20,0	51,8	7,5
трески	13	11,0	77,5	0,6
	30	15,0	80,6	0,5
минтая	0	14,1	51,3	8,0
	10	14,1	52,7	11,3
	15	16,0	54,0	8,7
	25	15,8	59,2	8,1
	30	18,0	57,2	9,3
	35	17,6	56,4	9,2
	40	14,5	50,2	8,5

При добавлении к рыбному сырью водорослевых отходов выход готового кормового продукта на 1,7-3,9% больше, чем в контроле (без водорослевых отходов). Увеличение выхода кормового продукта объясняется содержанием в водорослях поверхностно-активного полисахарида, обладающего эмульгирующим и связующим действием. Полисахарид в процессе варки взаимодействует с компонентами рыбного сырья (белками, жирами и др.), препятствуя их выходу в бульон. Положительный эффект зависит от количества водорослевых отходов. Например, при использовании минтаевого сырья повышение дозировки отходов морской капусты с 10 до 30% увеличивает выход кормового продукта с 14,1 до 18% с одновременным улучшением его качества.

Так как водорослевые отходы содержат в сухом веществе до 14% азота, около 1% йода и более 16% клетчатки, а также значительное количество микро- и макроэлементов [27], то их использование обуславливает высокую кормовую ценность разработанного комбинированного кормового продукта. Одновременно будет экономиться до 30% рыбного сырья.

Реализация данной технологии приготовления кормового продукта, включающей совместную обработку отходов из рыбы и водорослей (ламинарии, грацилярии, анфельции), позволяет наряду с уменьшением расхода белкового рыбного сырья на единицу продукции повышенной биологической ценности снизить себестоимость последней за счет рационального использования водорослевых отходов.

Заключение.

Приведенный нами материал позволяет сделать некоторые обобщающие выводы и наметить перспективные пути использования структурообразователей в производстве пищевых и кормовых продуктов.

Современные тенденции развития отечественной и зарубежной пищевой технологии свидетельствуют о возрастающей роли природных структурообразователей. Применяемые на практике структурообразователи являются, как правило, биополимерами, имеющими углеводную или белковую основу. Как всякие биополимеры, они неоднородны по массам и размеру молекул. Однако с неоднородностью их связана возможность изменения качественных показателей в зависимости от направления использования, т.е. получения структурообразователей заданных свойств. Многие структурообразователи имеют функциональные группы, являясь хорошими сорбентами, что требует тщательного контроля при производстве с точки зрения их чистоты.

Один и тот же структурообразователь, исходя из специфичности его свойств, можно использовать по одному или нескольким назначениям. Например, хитозан является связующим, эмульгирующим и загущающим веществом; желатин - гелеобразователем, загустителем, эмульгатором; агар - гелеобразователем; каррагенаны - загустителями и т.д. При этом из всех структурообразователей невозможно выделить какой-либо универсальный, который мог бы проявлять совокупные для структурообразователей функциональные свойства.

К недостаткам применяемых структурообразователей относятся следующие: необходимость в больших дозировках некоторых из них для достижения требуемого технологического эффекта (крахмал, казеин и др.); зависимость их функциональных свойств от температуры (желатин, агар), наличия электролитов (казеин, измельченная рыбная ткань), специальных добавок (например, сахара до 60% для пектина). Поэтому поиск новых перспективных структурообразователей является актуальной задачей.

Наши исследования и литературные данные показали возможность получе-

ния в области рыбного хозяйства широкого круга структурообразователей и на их базе новых сформованных, гранулированных и эмульгированных продуктов, что позволяет расширить ассортимент продукции и привлечь не используемые ранее вторичные сырьевые ресурсы (панцири ракообразных, бланшировочные бульоны и др.). Перспективными направлениями представляются:

использование структурообразующих веществ (морской капусты, измельченной мышечной ткани свежей рыбы, рыбных, мясных, крупяных отваров и др.) для придания продукту требуемой структуры;

получение эффектных и универсальных (если это требуется) структурообразователей путем комбинирования нескольких из них;

совершенствование техники и технологии получения традиционных структурообразователей заданного состава и свойств;

использование структурообразователей для создания пищевых рыбных продуктов высокого качества по сбалансированности компонентов и органолептическим свойствам.

Список использованной литературы

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. — Л.: Химия, 1981. - 304 с.
2. Аоки Х. Влияние белков на качество пищевых эмульсий. — Юкатану. — 1986. — Т. 35, № 9. - С. 773-777.
3. А.С. 719594 (СССР). Способ получения майонеза/Л.В.Сафонова, В.С.Баранов, В.С.Михайлов. - БИ. - 1984. - № 13. - МКИ А 23 1/34.
4. Архипова Л.П. Производство гистина // Пищевая промышленность. — 1989. — № 9. - С. 18-19.
5. Архипова А.П. Хлопковый пектин // Пищевая промышленность.— 1983. — № 9. - С. 20.
6. Богданов В.Д. Структурообразователи в технологии рыбных продуктов. — Владивосток: изд-во Дальневосточного университета, 1990. — 104 с.
7. Богданов В.Д., Голованец В.А., Цысь С.Ф. Хитозан в качестве связующего вещества в гранулированных рыбных кормах // Рыбное хозяйство. — 1982. — № 8. — С. 36-37.
8. Богданов В.Д., Суркова Т. А. Улучшение плавучести гранулированного рыбного корма // Рыбное хозяйство. — 1985. — № 5. — С. 33.
9. Борисочкина Л.И. Антиокислители, консерванты, стабилизаторы, красители, вкусовые и ароматические вещества в рыбной промышленности. — Пищевая промышленность, 1976. - 182 с.
10. Борисочкина Л.И., Дубровская Т. А. Технология продуктов из океанических рыб. — М.: Агропромиздат, 1988. — 208 с.
11. И.Бурова Л.Н., Михайлов Н.И., Антипина Т.В. Реологические свойства сметаны, полученной на основе пищевых эмульсий // Известия вузов СССР. Пищевая технология. - 1983. - № 4. - С. 43-45.
12. Ватахабе Ю., Фуемото Р. Ниппон секухин коге гаккайси. -■ 1988. - № 10. - С. 657-663.

13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Химия, 1975.-512 с.
14. Врищ Э.А. К вопросу о поверхности натяжения растворов альгината натрия // Исследования по технологии рыбных продуктов. - Вып. 7. - Владивосток: изд-во ТИНРО, 1977. - С. 87-89.
15. Гомуйло А.П. Исследование оптимальных режимов получения пищевых волокон на основе белков рыбного сырья // Разработка технологии белковых продуктов из океанического сырья. — Калининград, 1989. — С. 70-78.
16. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. — М.: Наука, 1973. - 280 с.
- П.Донченко Л.В., Сычева Г.М., Ильина И.А., Бакирь В..Д. Режим гидролиза яблочных выжимок и свойства пектина // Пищевая промышленность. — 1989. - № 9. - С. 27.
18. Дубровская Т.А. Современное состояние разработок и производства структурированных продуктов на основе гидробионтов: Обзорная информация ЦНИИТЭИРХ. - 1987.-Вып. 2.-52 с.
19. Евелев С.А. Некоторые особенности формирования импульсных сигналов при проведении акустических исследований пищевых продуктов // Ред. журнала "Известия вузов*. Пищевая технология. — Краснодар, 1987. - 5 с. (Рукопись дел. в АгроНИИТЭИпищепрома 28.10.87. № 1656-пщ 87).
20. Жаркова И.М., Михайлова Г.П., Петрова Л.Н., Тарасова Л.И. Изучение некоторых реологических характеристик жировых эмульсий типа майонезов // Химия и технология процессов производства и переработки растительных масел и жиров. -- Л., 1985. - С. 52-61.
21. Жижин В.И., Телегина Е.В., Шемякина Т.Н. Карбоксиметилкрахмал — новый стабилизатор для пищевой промышленности // Повышение эффективности применения искусственного холода в решении задач агропромышленного комплек-

са. — Л.:

ЛТИПХ, 1985. -102 с.

22. Зайко Г.М., Гайваронская И.А., Хадкевич В.А. Содержание пектина в плодах,, овощах и продуктах их переработки. — Дел. в АгроНИИТЭИпищепрома. — 9 с.

13.02.90, №>2188-пщ 90.

23. Зайко Г.М., Падалка О.В. Применение пектина в приготовлении соусов. Деп. в АгроНИИЭИпищепрома, 02.04.90, № 3018-тц 90. - 4 с.

24.Зимон А. Д. Адгезия пищевых масс. - М.: Агропромиздат, 1985. — 272 с.

25. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. - М.: Наука, 1974. — 268 с.

26. Кизеветтер И.В., Гюнтер В.С., Евтушенко В.А. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений. — М.: Пищевая промышленность, 1967. - 416 с.

27. Кизеветтер И.В., Суховеева И.В., Шмелькова Л.П. Промысловые морские водоросли и травы дальневосточных морей. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. -112 с.

28. Кизеветтер И.В. Биохимия сырья водного происхождения. — М.: Пищевая промышленность, 1973. - 422 с.

29. Козин Н.И., Дарчиев Б.Х. Реологические характеристики майонеза // Масло-жировая промышленность. — 1972. — № 2. — С. 14-15.

30. Лурье И.С. Технология и технохимический контроль кондитерского производства. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. — 328 с.

31. Матц С.А. Структура и консистенция пищевых продуктов. — М.: Пищевая промышленность, 1972. - 237 с.

32. Мацусима Масами. Использование агар-агара при изготовлении изделий из морепродуктов // New Food Industry. - 1987. - V. 29, № 11. - Р. 46-48.

33. Микробные ферменты и биотехнология (под ред. В.М.Фогарти) / Пер. с англ. — М.: Агропромиздат, 1986. — 318 с.

34. Никоноров М. Вещества, специально добавляемые к пищевым продук-

там, и технические примеси / Пер. с польск. (под ред. В.М.Каца). — М.: Пищевая промышленность, 1968. -103 с.

35. Панков СП. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. — М.: Химия, 1971.- 363 с.

36. Панков С. М. Студнеобразное состояние полимеров. — М.: Химия, 1974. — 255 с.

37. Пивоваров П.П., Перцевой Ф.В., Савгира Ю.А., Шиломан Л.З., Грипченко О. А. Влияние некоторых факторов на состояние студней метилцеллюлозы. Деп. рук. Краснодар, 1988. - 8 с. Деп. ред. журн. "Известия вузов", № 20. —15 с.

38. Применение эмульсий в пищевой промышленности / Под ред. Н.И.Козина. — М.: Пищевая промышленность, 1966. — 248 с.

39. Росивал Л., Энгст Р., Соколай А. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах / Пер. с нем. Под ред. А.Н.Зайцева и И.М.Скурихина. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. — 264 с.

40.Сафонова Л.В. Использование пищевых загустителей в общественном питании и пищевой промышленности // Пищевая технология. — 1982. — № 1. — С. 48.

41.Сафронова Т.М. Органолептическая оценка рыбной продукции: Справочник. — Агропромиздат, 1985. — 215 с.

42. Сафронова Т.М. Сырье и материалы рыбной промышленности. — М.: Агропромиздат, 1991. -191 с.

43. Сафронова Т.М.-, Богданов В.Д., Петров В.А. О возможности использования хитозана в пищевых целях // Обработка рыбы и морепродуктов: Экспресс-информация. - 1985. - Вып. 1. - С. 68-70.

44. Сони́на И.В., Лобачева Г.Н.Малахова А.В. Кулинарные изделия с добавкой метилцеллюлозы в сочетании с пектином блочным. Деп. в АгроНИИ-ТЭИпищепрома. 08.10.90, № 3141-пщ. 90. - 5 с.

45. Стеценко А.В., Михайлова Г.П., Петрова Л.Н., Тарасова Л.И. Майонез на основе растительного белка // Пищевая промышленность. — 1989. — № 4. — С. 30-31.

46. Стеценко А.В., Тарасова Л.И., Михайлова Г.П., Петрова Л.И., Бол-

- гова Н.Б., Шаробайко В.И., Жижин В.И. Стабилизатор майонезной эмульсии // Пищевая промышленность. - 1989. - № 11. - С. 38-40.
47. Телегина Е.Б., Жижин В.И., Шаробайко В.И. Реологические особенности гелей желатина, содержащих карбоксиметилкрахмал // Применение холода для расширения ассортимента и повышения качества продуктов: Сборник научных трудов. — Л., 1988. - С. 121-127.
48. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Под ред. Н.Н.Трегубова. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981 - 470 с.
49. Технология мяса и мясопродуктов / Л.Т.Алехина, А.С.Большакова, В.Г.Боресков и др. / Под ред. И.А.Рогова. — М: Агропромиздат, 1988. — 576 с.
50. Толстогузов В.Б. Искусственные продукты питания. — М.: Наука, 1978. — 212 с.
51. Толстогузов В.Б. Новые формы белковой пищи. — М.: Агропромиздат, 1987. — 303 с.
52. Трухин Н.В. Улучшение гастрономических свойств пищевой продукции из рыбного сырья // - М., 1990. - 5 с: Сер. Обработка рыбы и морепродуктов: Обзорная информация / ВНИИЭРХ, вып. 1.
53. Тсюзи Соиро. Нйхон секухин когегаккайси. - 1984. - Т. 31, № 11. - С. 246-750.
54. Удзихаси Ю. Использование агар-агара в пищевых продуктах // New Food Industry. - 1986. - 28, № 4 - С. 20-23.
55. Ушкалова В.Н. Окислительная деструкция жирнокислотных компонентов в пищевых липидах // Вопросы питания. —1986. — № 4. — С. 7-13.
56. Ушкалова В.Н. Стабильность липидов пищевых продуктов. - М.: Агропромиздат, 1988. -152 с.
57. Феофилова Е.П. Биологические функции и практическое использование хитина // Прикладная биохимия и микробиология. — 1984. — Т. 20, вып. 2. — С. 147-160.
58. Ханко Иосио. Заменители натуральных камедей, в частности гуммиарабика // Нью фудо индасутори. - 1986. - Г. 28, № 4. - С. 15-19.

59. Цугита Т. Получение и использование хитина и хитозана. — Секухин то кайхацу. - 1988. - Т. 23, № 7. - С. 66-69.
60. Шерман Ф. Эмульсии / Пер. с англ. Под ред. А.А.Абрамзона. - Л.: Химия, 1972.— 448 с.
61. Шмидт А.А., Дудкин З.А., Чекмарева И.К. Производство майонеза.-М.: Пищевая промышленность, 1976. — 136 с.
- 62.Якизава Коих, Миро Сукато. Нихон суйсан гаккайси. — 1986. - Т. 52, № 7. -С. 1243-1248.
63. Ямала Хисаси. Широкое использование хитина и хитозана в пищевых продуктах и медикаментах // Секухин то кайхацу. — 1986. — Т. 21, № 8. — С. 20-23.
64. Яматоя К. Природные гелеобразователи и стабилизаторы. Керкогель R (желатинизирующий клей) // Нью фудо индасутори. - 1988. - Т. 30, № 8. - С. 17-21.
65. Abbot I.A., Massie D.R., Watada A.E. J.Texture Stud. - 1982. - Vol. 13.- N4. -P. 413-422.
66. Anderson D.M.W., Andon S.A. Water-soluble food gums and their role in product development. Cereal Foods World. -1983. - N 12. - P. 844,846, 848-849.
- 67.Best Daniel. Prep. Foods.-1987.-Vol. 156.-N 11.-P. 182-184,186.
68. Bilinsky C, Gardner L.I. Effect of starvation on free fatty acid level in blood plasma and muscular tissue of rainbow trout (*Salmo gairdneri*). — I. Fish. Res. Bd. Canada. — 1968. - Vol. 25. - N 6. - P. 1555-1560.
69. Bloser M. Xantan-Schliisselfunktion in Stabilisatorsystemen. Lebensmittelchen Gericht. Chem. - 1988. - Vol. 42. - N 1. - P. 20.
- 70.Boyar M.M., Kilcast D. "I. Food Sci.". -1986. - Vol. 51. -N. 3. - P. 859-860.
71. Brennan J.G. "Proc. Inst. Food Sci. and Technol. U.K.". - 1984. - Vol. 17. - N 4. - P. 219-231.
72. Busk Jr. G.C. Polymer Water Interactions in Gelation // J. Food Technology. - 1984. - Vol. 38. - N 5. - P. 59-60,62.
73. Buckley D.I., Timbers G.E., Klock M., Lalonde M.J.L. "I.Texture stud.". -1984. - Vol. 15. - N. 3. - P. 247-261.

74. Caroline P., Shu man R. Meat textured fish protein concentrate from minced cod (*Gadus morhua*) // Can. Inst. Food Sci. and Technol. J. -1984. - Vol. 17. - N 4. - P. 274-277.
75. Christensen CM. "Adv. Food Res.". -1984. - Vol. 29. - P. 159-199.
76. Clare K. Application of novel biogum. Speciality Chemicals. - 1989. - N 9. - P. 238, 241-242, 244, 230.
77. Dakenfull D.G. CSIRO Food Res. Quart. -1984. - Vol. 44. - N 3. - P. 49-55.
78. Daget N., Collyer S. J. Texture Stud. -1984. - Vol. 15. - N 3. - P. 227-245.
79. Davis E.A., Gordon J. J. Food Microstruct. -1982. - Vol. 1. - N 1. - P. 1-12.
80. Duran L., Osborn S.F. Effects of the addition of simple and complex food components on the rheological properties of agar gels. Res. Food Sci. and Nutr. Proc. 6-th Int. // Congr. Food. Sci. and Technol., Dublin, 18-23 Sept. 1983. - Vol. 2. - P. 11-112.
81. Edmister J.A., Vickers T.M. "J. Texture Stud.". - 1985. - Vol. 16. - N 2. - P. 153-167.
82. Emulsifiers // Food engineering. -1984. - Vol. 56. - N 8. - P. 140-142.
83. Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty — ninth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Geneva. - 1986. - 59 pp.
84. Gaonkar S.M., Kulkarni P.R. Practical application of microcrystalline cellulose prepared from water hyacinth in food formulations. - India Food Packer. - 1987. - Vol. 41. — N 1. - P. 29-37.
85. Garncarek B. Zagestniki i substancje zelujace. Prace naukowe Akademii Ekonomicznej we Wroclawiu. Wroclaw. - 1987. - P. 5-24.
86. Glicksman M. Hydrocolloid functionality in fabricated food // S. Food Technology in Australia. - 1986. - Vol. 38. - N 1. - P. 17-21, 25.
87. Grawitz M.A. La Chitine une ancienne Substance meconnue // Chimie Actualites. -

1975. -12 fevrier. - P. 33-36.

88. Grimm M., Kochan A., Filajdie M. Die Profilanalyse - Grundlagen und Anwendungen — beispiele zur Beweitung sensorischer Parameter in der Lebensmittelindustrie. "Prehrambenotexnol. rev.". -1985. - Vol. 23. - N1-2. - P. 47-54.

89. Hamann D.D., Lanier T.C. // Seafood Qual. Determinat.: Proc. Int. Symp., Anchroga Alaska, 10-14 Nov., 1986. Amsterdam e.a. -1987. - P. 123-136.

90. Har a K. An Introduction to Alginic Acids. Cekychin Koge. -1988. - N 2. - P. 4148.

91. H ar a K. Alginic Acid Gel. Cekychin Koge. -1988. - N. 10. - P. 65-72.

92. Hashimoto A., Nishimoto S., Katoh N. Quality control of gel-forming ability in manufacturing "kamaboko" - 2. A quality of salted meat paste and its deterioration during preservation // Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ. -1985. - Vol. 36. - N 4. - P. 258-266.

93. Ischeuscher A.D., Rauber H.J., Linke L. "Wiss. Z. Iechn. Univ. Dresden". - 1980. - Vol. 29. - N 1. - P. 179-187.

94. Iain CM. Industrial Polysaccharides. Pure Appl. Chem. - 1989. - Vol. 61. - N7.

-

p. 1315-1322.

95. Janier T.C. Functional properties of surimi// Food Technology. - 1986. - Vol. 40. -

N3.-P. 107-114,124.

96. Kimura, Zhu, Matsui, Dhiyoh, Takamizowa. Characterisation of fish Muscle type I.J. of food science. -1988. - Vol. 53. - N 5. - P. 1315-1318.

97. Ring S.G., Stainsby G. "I. Sci. Food and Agr.\ - 1985. - Vol. 36. - N 7. - p.607-613.

98. Kinsella I.E. Functional properties of food proteins: thermal Modification involving denaturationand gelation. Food science and technology: Present Status, and Future. Dir. Proc., 6-th tot. Cong., Dublin, Sept. -1983. - P. 226-246.

99. Knotr D. Use of chitinous Polymers in Food // Food Technology. - 1984. - Vol. 38. -

N1.-P. 85-89,92-97.

100. Knorr D. Nutritional quality, food processing and biotechnology aspects of chitin and chitozan: a review // Process and biochemistry. -1985. - Vol. 21. - N 3.
101. Marckhoff U. Hydrokolloide und deren Anwendung als Stabilisator in der Lebensmittelindustrie. ZFL Intern. Z. Lebensmittel. - Technologic. - 1986. - Vol. 37. - N 5. - P. 321-322,324-326.
102. Marine Colloids // Food Emulsifiers : Chem., Technol., Funct. Prop, and Appl. - Amsterdam - etc. -1989. - P. 235-334.
103. Martin G. Evaluation toxicologique des carraghénanes, 2-definitions instructions // Sciences des aliments. -1984. - N4. - P. 335-346.
104. Mc Carthy M.J. // Aiche Journal. -1990. - Vol. 36. - N 2. - P. 287-290.
105. Me Ginley E.Y., Wessels J. G. H., The use of microcrystalline cellulose in oil in water emulsions. Proc. 2-nd Int. Conf. Gums and Stabilisers for Food Industry. Wrexham, Clynd, Wales. -1983. - T. 2. - P. 241-249.
106. Miyawaki Osato, Sato Yuji, Yano Toshimasa, Ho Kensuke, Saeki, Y ukihito // I. Food Sci. -1990. - Vol. 55. - N 3. -. 854-857.
107. Mohamed A.A.A., Jowitt R., Brennar I.G. "J. Food Eng. - 1982. -Vol. 1.-N 2. -P. 123-147.
108. Montero P., Borderias A. Changes in hake muscle collagen during frozen storage due to seasonal effects. Int. Refrig. - 1989. - Vol. 12. - N 4. - P. 220-223.
109. Nishinari K. Hydrocolloids and Properties of Foods, Mainly Gelatinisation Property -Food Sci. -1988. - Vol. 9. - N 30. - P. 20-33.
- HO. Oakenfull D.G. Food gels. CSIRO Food Research Quart. -1984. - Vol. 44. -N 3 -P. 49-50.
111. Overeem A. Legislation and toxicology and Food Hydrocolloids. - Proc. 2-nd Int, Conf. "Gums and Stabilisers for the food. Clywd. - 1983. - Vol. 2. - P. 369-377.
112. Parker L.T. Emulsifier, stabilisers, thickeners and gelling agents - the legislation// Food Flavourings, Packaging, aging and processing. — 1980. - Vol. 2. - N 3. - P. 16.
113. Sale P., Noel Y., Lasteyras A., Olean. "J. Texture Stud.". - 1984. -

Vol. 15. -N 2. -P. 101-114.

114 Sano Takechi, Jano Kuvito, Smit Chanry. Contribution of paramyosin to marine meat gel characteristics // J. Food Sci. -1986. - Vol. 51. - N 4. - P. 946-950.

115. Sikorski Z., Scott D., Buisson D. Changes in functional properties of fish protein preparations induced by hydrolysis / Acta aliment. Pol. - 1982. - Vol. 8. - N 1,2. - P. 35-42.

116. Singh Y., Blaisdell J.L., Herum F.L., Stevens K., Cahill V. Texture profile parameters of cooked frankfurter emulsions as influenced by cooking treatment // Journal of texture studies. - 1985.-N16. - P. 169-177.

117. Stanley D.W. Chemical and structural determinants of texture of fabricated foods // Food Technology. -1986. - Vol. 40. - N 3. - P. 65-68, 70.

118. Stainsbu C, Ring S.G., Chilvers G.R. A static method for determining the absolute shear modulus of a syneresing gel. / Journal of texture studies. - 1984. - Vol. 15. - N1.-P. 23-31.

119. Surumi - a product of the future. Wray Low. / Food manuf. Int. - 1987. - Vol. 4. - N3.-P. 34-35.

120. Swiderski F., Trzeciecki M., Przeslaviewicz H., Chustecki P. Vergleich der funktionellen Eigenschaften von ausgewählten pflanzlichen Hydrokolloiden und Emulgatoren. Flussind obst. -1987. - Vol. 56. - N 2. - P. 65-67.

121. Swiderski F., Trzeciecki M., Przeslaviewicz H., Chustecki P. Comparison of functional properties of selected vegetable hydrocolloids and emulsifiers - Acta Alimentaria Polonica. -1987. - Vol. 13. - N 4. - P. 331-341.

122. Syarief A., Hamann D.D. et al. // Texture Stud. - 1985. - Vol. It. -• N 1. -P. 29-52.

123. Szczesniak A.S., Kahn E.L. "J. Texture Stud.". - 1984. - Vol. 15.-N 3 -P. 285-301. s

124. The o Niederaner. Eigenschaften und Verwendung von Verdickungs- und Gelier-mitteln. Alimenta. -1987.-N 6. - P. 147-151.

125. Tornberg E. The emulsifying properties of some food proteins. Res. Food. Sci. and Nutr. Proc. 6-th Int. Congr // Food Sci. and Technol. - 1983. - Vol. 2. - P. 144-

145.

126. Trudso J.E. Hydrocolloids - What Can They Do? How are They Selected? Can. Inst. Food Sci. Technol. J. - 1988. - Vol. 21. - N 3. - P. 229-235.

127. V i c k e r s Z.M. "J. Food Sci.". - 1983. - Vol. 48. - N 3. - P. 783-786.

128. Vickers Z.M. "J. Food Stud.". - 1984. - Vol. 15. - N 1. - P. 49-58. 129. Vickers Z.M. "J. Food Stud.". - 1985. - Vol. 16. - N 1. - P. 85-95.

130. Walker B. Gums and stabilisers in food formulations Gums and Stab. // Food Ind. Vol. 2. Proc. 2-nd Int. Conf., Clywd. - 1984. - P. 137-161.

131. Weihberg Z.G., Angel S. "J. Texture Stud.". - 1984. - Vol. 15. - N 1. - P. 59-66.